

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.023

新型 DOPO 基阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用

肖雄, 刘思浩, 叶文, 李晓雷, 吴高胜, 高志敏, 李平阳, 林倬仕, 商照聪

(上海化工研究院有限公司, 聚烯烃催化技术与高性能材料全国重点实验室, 中西先进材料技术联合实验室, 上海 200062)

摘要: 为制备高性能阻燃环氧复合材料, 本研究以 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、马来酸酐(MA)和三聚氰胺(ME)为原料, 通过两步反应成功制备了一种新型“三源一体”阻燃剂(DMM), 并将其用于环氧树脂(EP)的阻燃改性。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振磷谱(^{31}P -NMR)对产物的微观结构进行表征, 证明目标产物 DMM 已成功合成。将 DMM 引入双酚 A 型 EP (E51) 中, 经固化制备阻燃 EP/DMM 复合材料, 并系统研究了其阻燃性能、燃烧行为及力学性能。垂直燃烧(UL 94)和极限氧指数(LOI)测试结果表明, 当 DMM 的质量分数为 4% 时, EP/4%DMM 复合材料的 UL 94 等级可达 V-0 级。同时, EP/4%DMM 复合材料和 EP/6%DMM 复合材料的 LOI 值分别由纯 EP 的 22.0% 提升至 28.0% 和 34.0%。微型量热测试结果表明, 和纯 EP 相比, EP/6%DMM 复合材料的峰值热释放速率(pHRR)和总热释放量(THR)分别下降 61.1% 和 29.4%, 火灾风险显著下降。力学性能测试结果表明, DMM 的添加导致 EP 力学性能有一定程度下降。扫描电子显微镜分析发现, 随 DMM 含量的增加, EP 复合材料在燃烧后形成的炭层更加致密, 可以有效提升材料的阻燃性能。综上所述, 所合成的 DMM 能在较低添加量下赋予 EP 复合材料优异的阻燃性能, 为制备高性能阻燃 EP 材料提供了一种有效途径。

关键词: 阻燃; 环氧树脂; 磷氮协效; DOPO; 马来酸酐

中图分类号: TQ637.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0189-07

Synthesis of novel DOPO-based flame retardants and its application in epoxy resins

XIAO Xiong, LIU Sihao, YE Wen, LI Xiaolei, WU Gaosheng, GAO Zhimin, LI Pingyang, LIN Zhuoshi, SHANG Zhaocong
(State Key Laboratory of Polyolefins Catalyst and Sino-Spanish International Joint Research Center for Advanced Materials Technology, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract : To prepare high-performance flame-retarding epoxy composites, a novel "three-source integrated" flame retardant (DMM) was successfully synthesized via a two-step reaction using 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), maleic anhydride (MA), and melamine (ME) as raw materials. This DMM was subsequently applied to the flame-retarding modification of epoxy resin (EP). The microstructure of the synthesized product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{31}P -NMR), which confirmed that the DMM had been successfully synthesized. DMM was then introduced into bisphenol A-type EP (E51), and flame-retardant EP/DMM composites were prepared via curing. Their flame retardancy, combustion behavior, and mechanical properties were systematically investigated. Vertical burning in UL 94 and limiting oxygen index (LOI) tests show that the flame-retardant epoxy composite achieves a V-0 rating when the content of DMM is only 4 wt%. Meanwhile, the LOI values increase from 22.0% of pure EP to 28.0% of the EP/4%DMM and 34.0% of the EP/6%DMM, respectively. Microscale combustion calorimetry tests indicate that, compared with pure EP, the peak heat release rate (pHRR) and total heat release (THR) of the EP/6%DMM composite decrease by 61.1% and 29.4%, respectively, indicating a significant reduction in fire hazard. Mechanical tests show that the addition of DMM causes some deterioration in the mechanical properties of the EP. Scanning electron microscopy analysis reveals that with increasing DMM content, the

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”项目(2023YFE0116500)、上海市科委启明星项目(22QB1402700)、上海功能阻燃材料工程技术研究中心项目(19DZ2253700)

通信作者: 肖雄, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料阻燃技术和加工工艺

收稿日期: 2025-12-09

引用格式: 肖雄, 刘思浩, 叶文, 等. 新型 DOPO 基阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 189-195.

XIAO Xiong, LIU Sihao, YE Wen, et al. Synthesis of novel DOPO-based flame retardants and its application in epoxy resins[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 189-195.

char layer formed after combustion becomes denser, which effectively enhances the flame-retarding performance of the material. In conclusion, the synthesized DMM can impart excellent flame retardancy to epoxy composites at a low loading level, providing an effective approach for preparing high-performance flame-retardant epoxy materials.

Keywords: flame retardancy; epoxy resin; phosphorus-nitrogen synergy; DOPO; maleic anhydride

环氧树脂(EP)凭借其优异的黏接性、耐化学腐蚀性、耐热性和力学性能,在建筑、电子、汽车、航空航天及复合材料等领域占据重要地位^[1-2]。目前,其下游应用以涂料(占比约37.9%)、电子电器(31.9%)和复合材料(19.9%)为主^[3-4],例如建筑地坪涂料、电子封装材料^[5-6]、汽车防腐涂层以及风力发电机叶片等高性能部件^[7]。此外,在5G通信基站、半导体封装和航空航天结构件中,EP的绝缘性、轻量化及耐候性进一步推动了其市场需求^[8]。然而,EP十分易燃,已成为限制其高端应用的关键缺陷^[9],尤其在电子电器、建筑和交通等火灾风险较高的场景中,材料燃烧释放的有毒烟雾和快速火势蔓延可能造成严重安全隐患^[10-11]。同时,近年来随着AI、5G基站等新兴领域的不断发展,更高的传输速率(≥ 10 Gbps)带来更高的热量聚集,火灾风险加剧,对于其核心部件覆铜板等材料的阻燃性能提出了更加严格的要求。

阻燃改性通过引入磷、氮、硅等元素或纳米材料,显著提升EP的防火性能。例如,磷-氮协同体系可在燃烧时形成炭化层阻隔氧气^[12-13],同时捕捉自由基抑制燃烧链式反应^[14],而硅基阻燃剂通过生成陶瓷状隔热层增强耐火性。此外,无卤阻燃技术,如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)衍生物,因符合欧盟RoHS等环保法规,成为主流发展方向^[15]。阻燃改性不仅降低了火灾风险,还通过多功能化(如抗菌、自修复)拓展了材料的附加值^[16-17],成为EP满足现代工业安全与环保双重要求的主流技术路径之一。

近年来,DOPO基阻燃剂因其环境友好性和高效阻燃性能成为无卤阻燃研究热点^[18]。作为一种磷系阻燃剂,DOPO衍生物可同时作用于气相和凝聚相阻燃机制:在高温下分解产生磷氧自由基(如 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{HPO}\cdot$)以中断燃烧链式反应(气相阻燃)^[10,12],同时形成富含磷的炭层隔绝氧气和热量(凝聚相阻燃)^[19]。然而,DOPO本身的热分解温度(质量损失1%温度, $T_{1\%}$)仅为150℃,无法满足大多数材料的加工温度要求,且阻燃效率仍显不足。因此,新型衍生物如糠醛基DOPO(MBF-DOPO)^[20]、羟甲基修饰

DOPO(DOPO-HQ)^[18]和双环结构DOPO(Di-DOPO)^[21]相继开发,虽然新型衍生物进一步提高了阻燃剂的热稳定性和阻燃效率,但存在阻燃效率仍显不足和原料成本高昂的缺陷,难以规模化应用。随着EP复合材料朝着高安全性、多功能性的方向不断发展,高效环保、低成本的环氧基阻燃剂开发受到更多学者重视。

为开发高性能阻燃EP复合材料,本研究基于磷-氮协同阻燃机理,以DOPO和来源广泛的马来酸酐(MA)和三聚氰胺(ME)为反应物,通过简单的两步反应合成一种同时含酸源、碳源及气源的新型“三源一体”DOPO-MA-ME三元缩合阻燃剂(DMM),并对其结构进行了详细的表征。通过DMM与EP共混制备了EP/DMM阻燃材料,系统考察了EP/DMM的阻燃性能、热稳定性、热释放性能、力学性能等性能,并研究了其阻燃机制,为EP基阻燃剂的开发提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MA、ME、1,4-二氧六环、DOPO:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

EP:工业级,NPEL-128,双酚A型,环氧值0.51(E51),南亚塑胶工业股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热重(TG)分析仪: TG 209 F3,德国NETZSCH公司;

万能试验机: Exceed E43,美国MTS系统公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV,搭载配套能量色散X射线能谱(EDS)仪,日本电子株式会社;

核磁共振仪: Avance 400,瑞士Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna-IR560,美国Nicolet仪器公司;

极限氧指数(LOI)仪: FTT-0077,英国FTT有限公司;

垂直燃烧测试仪: 5402,东莞市阳屹精密仪器

有限公司;

微型量热(MCC)仪:MCC-2,美国Govmark公司;

电热鼓风干燥箱:BPG-9056A,上海一恒科学仪器有限公司;

电热真空干燥箱:ZKF030,上海实验仪器厂有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 中间体MA-ME加合物(MM)的合成

精确称取MA(9.8 g, 0.1 mol)和ME(4.2 g, 0.03 mol),溶解于100 mL 1,4-二氧六环中。将混合液转移至250 mL三口烧瓶(配备温度计及回流冷凝装置),在氮气保护下于90 °C油浴中搅拌回流反应

2 h,生成中间体MM。

1.3.2 阻燃剂DMM的合成

待反应体系冷却至室温后,将DOPO(21.6 g, 0.1 mol)分四批次(间隔3~5 min)缓慢加入反应体系,控制加料速率以避免局部过热。重新通入氮气置换空气后,升温至110 °C持续回流搅拌反应8 h,溶液逐渐转变为深褐色,表明DOPO与MM发生磷酸酯化反应。反应结束后,将褐色反应液经旋转蒸发去除溶剂,所得褐色粗产物用乙醇反复洗涤三次以去除未反应单体及副产物,随后于80 °C真空干燥24 h,最终获得褐色固体产物DMM,收率约82%。图1为DMM的合成路线。

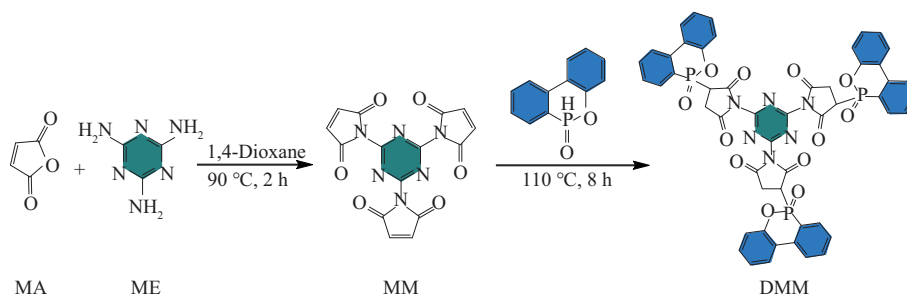


图1 DMM的合成路线

Fig. 1 DMM synthesis route

1.4 阻燃EP的制备

将EP与DMM按照设计配比(配方见表1)在25 °C环境温度下置于高速均质机中,3 000 r/min搅拌5 min。在充分混合后加入化学计量比的DDM固化剂。采用阶梯式搅拌程序:先以500 r/min低速混合2 min使固化剂润湿,再提升至2 000 r/min高速分散3 min。

表1 EP/DMM样品配方

Tab. 1 Formulations of EP/DMM samples

Samples	E51	DMM	DDM
EP	50		12.6
EP/2%DMM	50	1.3	12.6
EP/4%DMM	50	2.6	12.6
EP/6%DMM	50	4	12.6

而后将混合体系转移至程序控温烘箱,实施梯度升温固化。第一阶段:以10 °C/min升温至80 °C,消除混合过程中产生的微气泡;第二阶段:以10 °C/min升至150 °C并恒温保持60 min,第三阶段:缓慢降温至室温,降低材料内部热应力。

1.5 测试和表征

FTIR分析:测试范围400~4 000 cm⁻¹。

TG分析:氮气环境,升温速率20 °C/min,测试温度40~800 °C。

核磁共振磷谱(³¹P-NMR): 600 MHz,使用DMSO-d₆作为溶剂。

LOI测试:依据ISO 4589-2-2017标准,样条规格为80 mm×10 mm×4 mm。

垂直燃烧测试:依据UL 94-2023测试,样条规格为125 mm×12.5 mm×3.2 mm。

SEM分析:200倍放大倍率,电压2 kV,测试微观形貌、EDS面扫描(mapping)及元素含量等信息。

MCC测试:氮气与氧气流速比4:1,测试温度75~750 °C,升温速率为1 °C/s。

拉伸强度与断裂伸长率测试:依据GB/T 1040.1-2006测定,拉伸速率为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 DDM的结构与热稳定性表征

图2为ME、MA、DOPO和DMM的FTIR谱图,在FTIR分析中,DOPO的特征吸收峰显示在2 440 cm⁻¹处,对应其分子中P—H键的伸缩振动;MA则展现出双峰特征,位于1 850 cm⁻¹和

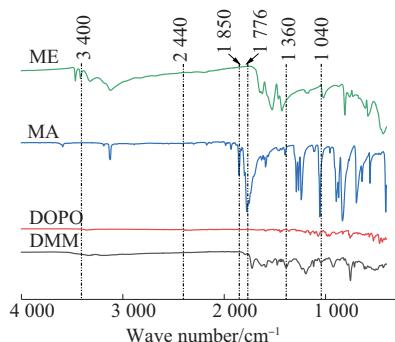


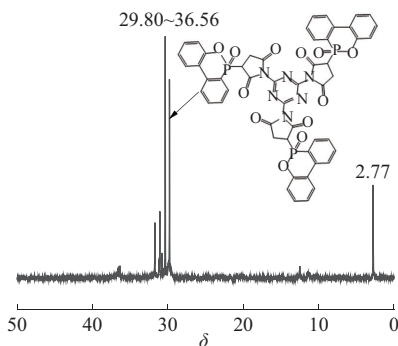
图2 ME、MA、DOPO和DMM的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of ME, MA, DOPO and DMM

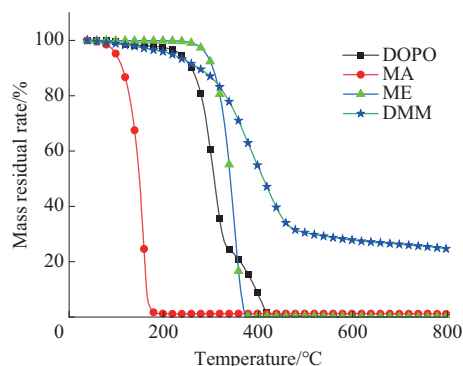
1 776 cm^{-1} 的强吸收峰归属于环状酸酐中C=O键的反对称和对称伸缩振动。值得注意的是,ME在3 400 cm^{-1} 区域呈现典型的—NH₂基团伸缩振动峰,这与伯胺的N—H键振动特性相符。在反应产物DMM的谱线中,上述特征峰均出现显著衰减或消失,同时在1 360 cm^{-1} 处出现C—N键的弯曲振动峰,以及在1 040 cm^{-1} 处观测到P—C键的特征振动峰。这种光谱特征的演变表明,DOPO的磷氢键、MA的酸酐结构以及ME的氨基基团共同参与了反应,生成了新型化合物DMM。

图3为DMM的³¹P-NMR表征结果,基于图1中的结构示意图,DMM分子内三个磷原子的化学环境等价,理论上应仅出现一组特征共振峰。实验谱图中,化学位移(δ)=29.8~36.56处呈现高度集中的主峰,其 δ 范围与DMM分子中磷原子的峰匹配,证实了目标产物DMM的成功合成;而 δ =2.77处的杂峰,推测是由于原料DOPO在对中间体氢原子进行取代的过程中,生成了二取代副产物,该副产物中磷原子的化学环境与主产物存在明显差异,因此在谱图中呈现出该特征杂峰。

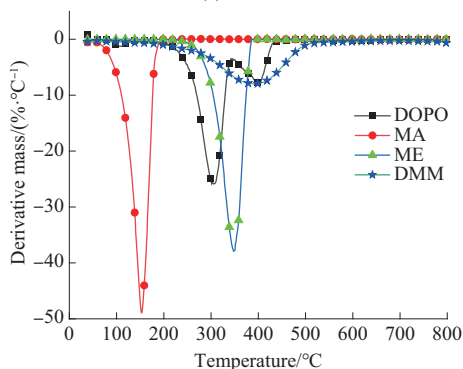
为系统探究产物DMM与原料DOPO、MA、ME的热稳定性差异,进行TG分析,图4为分析结果。

图3 DMM的³¹P-NMR谱图Fig. 3 ³¹P-NMR spectrum of DMM

各组分5%质量损失下的温度($T_{5\%}$)、最大质量损失速率温度($T_{\max}$)、800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率($W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$)和最大质量损失速率($R_{\max}$)见表2,与各原料相比,产物DMM的 $T_{5\%}$ 为214 $^{\circ}\text{C}$,满足EP的固化温度需求,且可以在燃烧过程早期开始降解而实现快速阻燃,同时DMM的 $T_{\max}$ 高于DOPO、MA及ME,表明DMM在高温区具有更好的热稳定性。在持续升温过程中, $W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 相比于DOPO有显著提升, $R_{\max}$ 相比于DOPO显著下降,表明所合成的DMM阻燃剂在高温区呈现出更稳定的化学结构。



(a) TG curves



(b) DTG curves

图4 DOPO、MA、ME和DMM的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of DOPO, MA, ME, and DMM

表2 DOPO、MA、ME和DMM的TG和DTG数据

Tab. 2 TG and DTG data of DOPO, MA, ME, and DMM

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}/\%$
DOPO	236.2	306.4	25.9	1.3
MA	95.8	149.7	49.0	1.1
ME	287.5	344.7	37.9	0.1
DMM	214.2	386.2	8.0	24.7

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{\max}$ is temperature at maximum mass loss rate; $R_{\max}$ is maximum mass loss rate; $W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$ is char yield at 800 $^{\circ}\text{C}$.

2.2 EP/DMM材料的热稳定性

图5为阻燃EP/DDM复合材料的TG分析结果,表3为对应的分析数据。随着DMM添加量的增

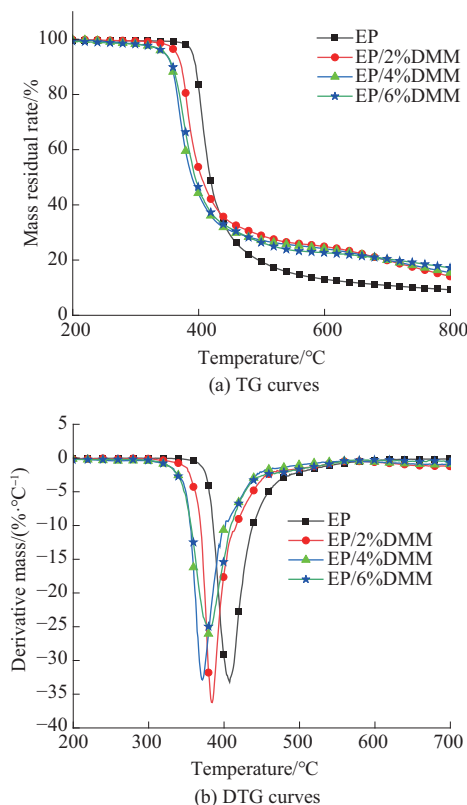


图5 EP/DMM复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of EP/DMM composites

表3 EP/DMM材料的TG和DTG数据

Tab. 3 TG and DTG date of EP/DMM composites

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$W_{800^{\circ}\text{C}}/\%$
EP	395.3	407.1	33.2	9.3
EP/2%DMM	372.1	384.4	36.2	14.1
EP/4%DMM	357.2	371.3	32.9	15.4
EP/6%DMM	358.6	380.5	25.2	17.2

加,材料的 $T_{5\%}$ 整体呈现下降趋势,从最高 395.3 $^{\circ}\text{C}$ 降至 358.6 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要归因于 DMM 分子中的 DOPO 基团在较低温度下即发生分解,其初始热降解温度显著低于 EP 基体(约 400 $^{\circ}\text{C}$),因此阻燃剂添加比例越高,体系在热解初期即有更多阻燃成分发生分解。此外,DTG 结果显示,当加入的 DMM 含量升高时,EP 的 R_{max} 呈先上升后下降的趋势,当 DMM 质量分数为 2% 时, R_{max} 小幅上升,而当逐渐增大 DMM 含量时, R_{max} 逐渐下降,当 DMM 质量分数达到 6% 时, R_{max} 降至 25.2%/°C,这表明在高含量的 DMM 引入,使得材料的分解过程更加缓和。

值得注意的是, $W_{800^{\circ}\text{C}}$ 随 DMM 添加量增加呈现显著提升,6% 的 DMM 添加,可使得材料的 $W_{800^{\circ}\text{C}}$ 提高 85%。按照 DMM 的 TG 测试结果,EP/6%DMM 材料的理论 $W_{800^{\circ}\text{C}}$ 为 10.7%,而实际 $W_{800^{\circ}\text{C}}$ 为 17.2%,表明 DMM 阻燃剂可以有效地催化 EP 成炭。该现

象源于 DMM 中磷-氮协同效应引发的催化成炭作用。

2.3 EP/DMM 材料的阻燃性能和热释放性能

图 6 和表 4 展示了纯 EP 及其阻燃复合材料的 LOI 和 UL 94 垂直燃烧测试结果。实验数据显示,纯 EP 表现出高度易燃特性,其 LOI 值仅为 22.0%。通过引入 DMM 阻燃剂,材料的阻燃性能呈现显著提升趋势:当 DMM 质量分数为 4% 时,复合材料即达到 UL 94 的 V-0 级,LOI 值提升至 28.0%;而当 DMM 质量分数增至 6% 时,材料不仅通过 V-0 级,LOI 值进一步上升至 34.0%。DMM 的引入可有效促进 EP 基体在燃烧过程中形成致密炭层,显著抑制燃烧进程。值得注意的是,该阻燃体系在低添加量

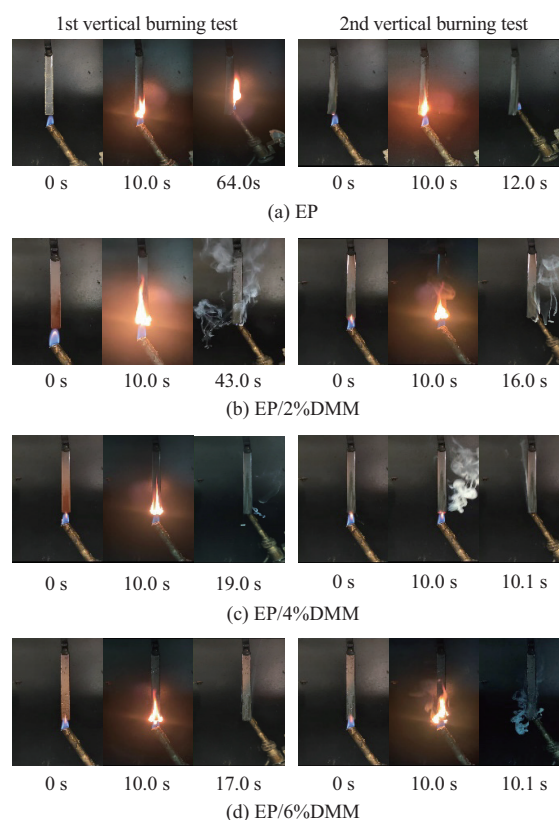


图6 EP/DMM样品的垂直燃烧照片

Fig. 6 Vertical burning photos of EP/DMM samples

表4 EP/DMM样品的燃烧性能测试结果

Tab. 4 Tests results for flammability of EP/DMM samples

Samples	UL 94(3.2 mm)				LOI/%
	t_1/s	t_2/s	Dripping	Rating	
EP	52.0	2.0	Yes	N. R.	22.0
EP/2%DMM	33.0	6.0	No	V-2	27.0
EP/4%DMM	9.0	0.1	No	V-0	28.0
EP/6%DMM	7.0	0.1	No	V-0	34.0

Notes: t_1 and t_2 are the time of extinguishment after the first and second ignition respectively; LOI is limiting oxygen index.

下即展现出优异的阻燃性能,这得益于DMM分子结构中磷-氮元素的协同阻燃机制^[13]。

为探究DMM对EP热释放性能的影响,通过热释放-温度曲线对纯EP及EP/2%DMM、EP/4%DMM、EP/6%DMM复合材料的热释放行为进行分析。图7和表5为测试结果,所有样品的热释放速率(HRR)变化均呈现三阶段特征:低温区(<300℃)材料未发生分解,300~500℃时HRR随温度升高急剧攀升至峰值,500℃以上基本降解完毕。从峰值热释放速率(pHRR)来看,纯EP的pHRR达到633 W/g,而随着DMM质量分数从2%增加至6%,pHRR呈显著降低趋势,其中EP/6%DMM的pHRR最低,为246.2 W/g,和纯EP相比下降61.1%,热释放剧烈程度明显减弱。且总热释放量(THR)也呈逐渐下降趋势,EP/6%DMM样品较纯EP下降29.4%。这表明DMM可以有效降低EP材料的火灾风险。

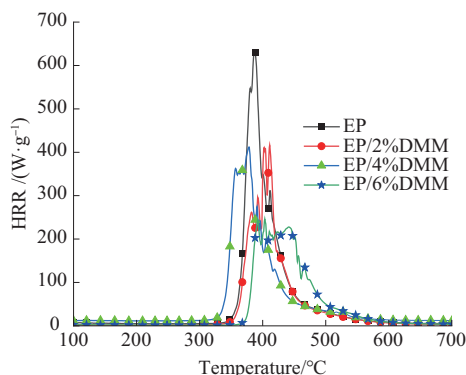


图7 各组EP/DMM的HRR曲线

Fig. 7 HRR curves of EP/DMM composites

表5 EP/DMM复合材料的MCC数据

Tab. 5 MCC data of EP/DMM composites

Samples	THR/(kJ·g ⁻¹)	pHRR/(W·g ⁻¹)
EP	27.5	633.0
EP/2%DMM	23.8	416.5
EP/4%DMM	19.7	416.4
EP/6%DMM	19.4	246.2

Notes: THR is total heat release; pHRR is peak heat release rate.

2.4 EP/DMM材料的力学性能

表6为EP和阻燃EP的力学性能数据,可以观察到,随着DMM阻燃剂添加量的增加,材料的拉伸强度和断裂伸长率均有一定程度的下降。其中EP/4%DMM材料的拉伸强度较EP材料下降38.5%。随着DMM质量分数增至6%,EP复合材料的拉伸强度由初始的32.7 MPa显著下降至16.1 MPa(降幅50.8%),断裂伸长率从纯EP的9.1%持续

下降至EP/2%DMM的4.3%、EP/4%DMM的3.5%和EP/6%DMM的1.6%。这是由于DMM阻燃剂具有刚性的磷杂菲化学结构,引入EP材料中后形成“海岛”效应,破坏材料的连续相结构,从而造成了一定的力学性能损失^[22]。

表6 EP/DMM复合材料拉伸性能

Tab. 6 Tensile properties of EP/DMM composites

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
EP	32.7	9.1%
EP/2%DMM	26.2	4.3%
EP/4%DMM	20.1	3.5%
EP/6%DMM	16.1	1.6%

2.5 EP/DMM残炭的形貌分析

图8为材料燃烧后炭层的形貌和Mapping图,根据图8可知,纯EP燃烧后炭层的SEM表面虽平整,但结构强度较差,易被火焰穿透,宏观上表现为自熄时间较长。添加质量分数2%DMM后,炭层致密程度开始上升,说明DMM开始发挥作用。DMM作为膨胀型三位一体阻燃剂,促进EP在燃烧时形成致密炭层,但因含量较低,炭层结构不完整,仅能在一定程度上延缓热/氧传递,阻燃性有所提升但有限。同时可以观测到炭层中开始出现P元素,表明DMM结构中的P元素进入炭层的化学结构中,促进成炭。DMM质量分数提升至4%和6%时,炭层结构进一步发展,更多DMM参与成炭反应,形成结构强度更高的炭层。这种结构可以物理阻隔氧气,同时延缓热量向基材的传递,阻燃性较2%体系显著增强,并使得阻燃等级达到V-0级,说明DMM阻燃剂具有显著的凝聚相阻燃机理。

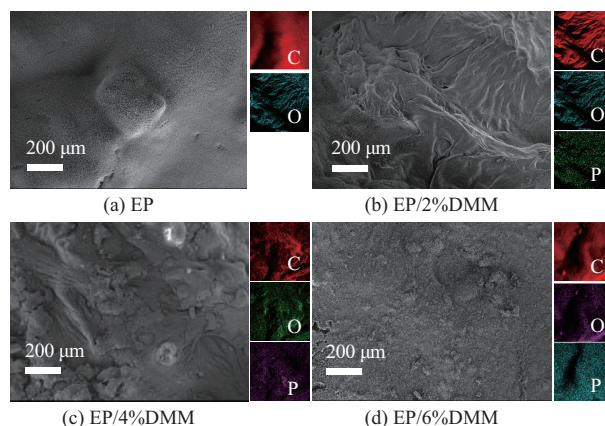


图8 EP/DMM燃烧后残留物SEM照片及EDS mapping

Fig. 8 SEM photos and EDS mapping of residues of EP/DMM composites after combustion

3 结论

合成了一种新型三源一体阻燃剂DMM,通过FTIR谱和³¹P-NMR联合表征,分析了新型阻燃剂DMM的化学结构和微观结构。阻燃性能测试结果显示,仅需添加质量分数6%的DMM即可使EP复合材料的LOI提升至34%,并通过UL 94 V-0级垂直燃烧测试。同时观测到阻燃材料的pHRR和THR放显著下降,显示出极低的火灾危险性。作为新型无卤环保型阻燃剂,DMM不仅合成路径简捷,同时具有高催化成炭阻燃效应,为开发高性能阻燃EP材料提供了新策略。

参考文献

- [1] JIAO D L, ZHAO H J, SIMA H, et al. Engineering flame retardant epoxy resins with strengthened mechanical property by using reactive catechol functionalized DOPO compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485. DOI:10.1016/j.ccej.2024.149910.
- [2] HE Y F, CUI X Y, LIU Z S, et al. A new approach to prepare flame retardant epoxy resin with excellent transmittance, mechanical properties, and anti-aging performance by the incorporation of DOPO derivative[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110579.
- [3] YAN C T, XU B T, SHAN D P, et al. Fabrication and mechanism research of high-efficiency water-resistant flame retardant, transparent and mechanically reinforced polycarbonate composites [J]. *Polymer Testing*, 2023, 119. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2023.107937.
- [4] SHI X F, SHI F, LUO C Z, et al. Bio-based phosphorus multifunctional P/N flame retardant to improve synergistically the mechanical and fire resistance of epoxy resin[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 46. DOI:10.1016/j.mtchem.2025.102755.
- [5] LIU X Y, JIA H, LI H P. Flame-retarding quasi-solid polymer electrolytes for high-safety lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103263.
- [6] WANG H N, HUO S Q, WANG C, et al. A P/N/Si-containing hyperbranched flame retardant for improving mechanical performances, fire safety, and UV resistance of epoxy resins[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 193. DOI: 10.1016/j. porgcoat.2024.108562.
- [7] GAN H L, SERAJI S M, SENANAYAKE R B, et al. A DOPO modified cyclosiloxane reactive diluent as an effective flame retardant for a high-performance epoxy network[J]. *Polymer*, 2024, 309. DOI:10.1016/j.polymer.2024.127427.
- [8] LI P Y, WANG J H, WANG C Z, et al. The flame retardant and mechanical properties of the epoxy modified by an efficient DOPO-based flame retardant[J]. *Polymers*, 2024, 16(5). DOI: 10.3390/ polym16050631.
- [9] BIFULCO A, VARGANICI C D, ROSU L, et al. Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 200. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109962.
- [10] LUO Y, CAI J Y, LI L, et al. Multi-DOPO-based derivative for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184. DOI:10.1016/j. porgcoat.2023.107862.
- [11] WANG S D, LOU S H, FAN P H, et al. A novel aromatic imine-containing DOPO-based reactive flame retardant towards enhanced flame-retardant and mechanical properties of epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 213. DOI:10.1016/j. polymdegradstab.2023.110364.
- [12] ZHAO J Y, XIAO M Y, JIANG L N, et al. Fabricating of flame retardant and antibacterial lyocell fabrics through the finishing of phosphorus and nitrogen-containing flame retardant and coating of copper nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2024, 31(4):2 667–2 683.
- [13] JIN W J, DONG S, GUAN J P, et al. Multifunctional and sustainable DOPO-derivative coating for flame-retardant, antibacterial and UV-protective of polyamide 56 protective biomaterials[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 42. DOI: 10.1016/j. surfin.2023.103513.
- [14] LUO Y F, WANG S, DU X S, et al. Durable flame retardant and water repellent cotton fabric based on synergistic effect of ferrocene and DOPO[J]. *Cellulose*, 2021, 28(3):1 809–1 826.
- [15] GAO J X, WU H G, XIAO Y, et al. Synthesis of high-efficiency, eco-friendly, and synergistic flame retardant for epoxy resin[J]. *Fire*, 2023, 6(1). DOI:10.3390/fire6010014.
- [16] CHIEN H W, CHIU T H. Stable N-halamine on polydopamine coating for high antimicrobial efficiency[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 130. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109654.
- [17] JIANG Q, WAN Y H, QIN Y, et al. Durable and wearable self-powered temperature sensor based on self-healing thermoelectric fiber by coaxial wet spinning strategy for fire safety of firefighting clothing[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6(5):1 387–1 401.
- [18] XU M J, XU G R, LENG Y, et al. 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.
- [19] CHEN Y K, LU Q X, ZHONG G, et al. DOPO-based curing flame retardant of epoxy composite material for char formation and intumescent flame retardance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(9). DOI:10.1002/app.49918.
- [20] GUO J H, WEI T, HUANG Z, et al. New DOPO-based flame retardants: Synthesis and flame-retardant properties of modified epoxy resin[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2025, 40(4):946–952.
- [21] LI L, HUA F L, XI H, et al. Synthesis of phosphorous phenanthrene/L-tryptophan flame retardant for enhanced flame retardancy of epoxy resins[J]. *Macromolecular Research*, 2022, 30(12): 937–946.
- [22] DHILLON K, SONI V, DAHIYA J B. Flame retardance and mechanical properties of epoxy resin: Effects of added inorganic flame retardants[J]. *RASAYAN Journal of Chemistry*, 2024, 17(3): 1 174–1 180.