

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.009

DOPO/MXene协同阻燃环氧树脂复合材料的制备与性能

王馨¹, 龙丽娟¹, 单春燕², 崔红霞¹, 王禮均², 付海¹, 钟金成¹, 龚维^{1,3}

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014;

3. 贵州民族大学化工学院, 贵阳 550025)

摘要: 为改变环氧树脂(EP)易燃及炭层凝聚效果, 本文通过物理共混法将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)复配制备阻燃EP复合材料, 系统研究了EP复合材料的热稳定性、燃烧行为和阻燃机理。结果表明, EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}的初始分解温度达367.00 °C, 比EP/DOPO_{5%}提高了20.85 °C, 700 °C时的残余率提升至19.63%。可见, MXene与DOPO复配后显著提升了EP复合材料的热稳定性。燃烧行为分析表明, MXene与DOPO复配后的EP复合材料均通过UL 94 V-0级测试, 其中EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%}的LOI提高至35.8%, 烟生成速率和一氧化碳生成速率分别降至0.33 m²/s和0.072 g/s, 说明复配体系能有效抑制热释放、烟雾及有毒气体生成, 火灾危险性降低。通过热降解行为与残炭分析, 研究EP复合材料气相与固相产物结构与组成, 发现DOPO与MXene复配后通过气相自由基淬灭、惰性气体稀释与协同催化成炭, 形成厚度增加、石墨化程度更高的致密膨胀炭层。此外, MXene热解生成的Ti氧化物富集于炭层中, 进一步强化物理屏障效应, 阻碍热质传递。因此, DOPO与MXene复配在EP复合材料发挥了良好的协同阻燃效应。

关键词: 环氧树脂; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; MXene; 复合阻燃; 协同机理

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0072-11

Preparation and properties of DOPO/MXene synergistic flame-retardant epoxy resin composites

WANG Xin¹, LONG Lijuan¹, SHAN Chunyan², CUI Hongxia¹, WANG Lijun², FU Hai¹, ZHONG Jincheng¹, GONG Wei^{1,3}

(1. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Material Industrial Technology Research Institute, Guiyang 550014, China; 3. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To overcome the high flammability and poor char-forming performance of epoxy resin (EP), flame-retardant EP composites were fabricated via physical blending with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene). The thermal stability, combustion behavior and flame-retardant mechanism of the prepared EP composites were systematically investigated. The results reveal that the initial decomposition temperature of EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%} reaches 367.00 °C, which is 20.85 °C higher than that of EP/DOPO_{5%}, and the char residue rate at 700 °C increases to 19.63%. It is demonstrated that the synergistic combination of MXene and DOPO effectively improves the thermal stability of EP composites. Combustion characterization indicates that all DOPO/MXene modified EP composites achieve a UL 94 V-0 rating. Notably, EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%} exhibits a high limit oxygen index (LOI) of 35.8%. Meanwhile, the smoke production rate and carbon monoxide production rate are reduced to 0.33 m²/s and 0.072 g/s, respectively. These results confirm that the binary hybrid system could efficiently restrain heat release, smoke emission and toxic gas generation, thereby reducing overall fire hazards. Based on the thermal degradation behavior and residual char analysis, the compositions and structures of gaseous and condensed-phase products were explored. The synergistic effect between DOPO and MXene contributes to gas-phase radical quenching, inert gas dilution and condensed-phase catalytic carbonization. A dense and intumescent char layer with increased thickness and graphitization degree is consequently formed. Furthermore, titanium oxides derived from the thermal decomposition of MXene are enriched in the residual char, which further strengthens the

基金项目: 贵州省教育厅项目(黔教技[2024]323), 贵州省科技支撑项目(黔科合一般[2023]312), 国家自然科学基金项目(52263007)

通信作者: 龙丽娟, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事高分子材料改性与研发; 龚维, 博士, 教授, 硕士、博士生导师, 从事高分子材料结构与性能研究

收稿日期: 2026-03-07

引用格式: 王馨, 龙丽娟, 单春燕, 等. DOPO/MXene协同阻燃环氧树脂复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 72-82.

WANG Xin, LONG Lijuan, SHAN Chunyan, et al. Preparation and properties of DOPO/MXene synergistic flame-retardant epoxy resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 72-82.

physical barrier and inhibits heat to transfer. Therefore, the combination of DOPO and MXene exerts outstanding synergistic flame-retardant effects in epoxy composites.

Keywords : epoxy resin ; 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide ; MXene ; composite flame retardancy ; synergistic mechanism

环氧树脂(EP)由于其优异的力学强度、化学稳定性、黏结性及耐腐蚀性,成为交通运输、建筑工程、涂料和复合材料中应用最广泛的热固性聚合物之一^[1-3]。但是,EP易燃^[4],一旦点燃,EP迅速燃烧,产生大量热量、烟雾和有毒气体,不仅会加速火灾蔓延,还会对人类生命安全和生态环境构成威胁^[5]。因此,研究高性能阻燃EP复合材料成为当前材料领域的研究热点之一。

为了减少EP燃烧时的危害,常在加工过程中加入阻燃剂。其中无卤有机磷系阻燃剂因兼具环保性与高效性,成为替代传统卤系阻燃剂的主流选择。Saito^[6]在1972年首次合成9, 10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO), DOPO作为磷菲杂环类有机磷系阻燃剂,不仅具备有机磷系阻燃剂的固有优势,同时因分子中含有联苯结构,具有较高的化学稳定性与热稳定性。这种结构特征可显著增强分子内P—C键的稳定性,进而使DOPO的阻燃性能优于常规有机磷酸酯类阻燃剂^[7]。此外,DOPO分子中含有P—H键,能与环氧基、氨基等反应制备DOPO衍生物,在EP阻燃改性中得到广泛研究与应用。例如,Zhang等^[8]通过DOPO与4-氰基苯酚的Atherton-Todd反应合成了一种含氰基的DOPO衍生物(CP-DOPO), UL 94阻燃测试结果表明,仅添加质量分数4%的CP-DOPO就可使EP/4CP-DOPO复合材料达到垂直燃烧V-0级。

然而,单一DOPO阻燃剂作用主要集中于气相淬灭,在凝聚相成炭防护方面效果有限,限制了其在高端场景的应用。因此研究学者开始探索DOPO及衍生物复配提高阻燃性能。Zhang等^[9]合成一种新型含硅氮阻燃剂(PSiN),并将其与DOPO一起制备了EP阻燃体系。结果表明,DOPO和PSiN对EP复合材料的阻燃性能存在协同效应。当加入质量分数3%的PSiN和7%的DOPO时,EP的极限氧指数(LOI)值为34%,满足UL 94 V-0级要求。He等^[10]将DOPO和蒙脱土(MMT)的物理混合物用于阻燃EP。研究表明,添加DOPO/MMT复配阻燃剂的EP, LOI达到33%,阻燃性能达到UL 94 V-1级,优于EP/DOPO (31.2%, V-1)和EP/MMT (26%, 无等级)。因此,为提高EP的

阻燃性,纳米粒子复配阻燃改性进入人们视野。

当前,纳米复合技术因具有添加量低、环保的优点,在阻燃领域得到迅速发展与应用^[11]。其中,二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)凭借独特的层状结构、高比表面积及优异的物理化学性能,在阻燃领域崭露头角^[12-13]。研究证实, MXene片层可在聚合物基体中形成物理阻隔网络,热解生成的金属氧化物还能催化成炭,与有机阻燃剂形成协同效应,强化凝聚相阻燃效果。例如, Ma等^[14]制备了MXene/EP复合材料,系统研究了其热稳定性、阻燃性等相关性能。结果表明,在凝聚相中, MXene的层状结构建立了有效地屏障,产生了阻碍热量和质量传递的曲折路径。近年来,将阻燃剂与MXene结合用于构建环氧协同阻燃体系^[15-17],成为显著提升EP的阻燃性能的有效策略之一。

为改善DOPO阻燃效率低的问题,将DOPO与MXene进行复配引入EP基体,制备EP/DOPO/MXene复合材料,以充分发挥DOPO的气相自由基淬灭作用与MXene的物理阻隔、催化成炭效应。同时, MXene的二维结构特性有利于改善复合材料的热稳定性与强度,实现阻燃与增强的目的。本文系统研究了EP/DOPO/MXene复合材料的热稳定性和燃烧行为,深入分析了EP/DOPO/MXene复合材料的热降解行为及残炭成分与结构,揭示其阻燃机理,为制备高效、环保阻燃EP复合材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氟化锂(LiF):纯度99.99%,上海麦克林生化科技有限公司;

钛碳化铝(Ti_3AlC_2):纯度 $\geq 98\%$, $>75\ \mu m$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

盐酸(HCl):纯度36.0%~38.0%,成都市科隆化学品有限公司;

DOPO:分析纯,江苏汇鸿金普化工有限公司;

双酚A型环氧树脂二缩水甘油醚(DGEBA):E51,上海麦克林生化科技有限公司;

4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM):纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温电热鼓风干燥箱:DHG-9420A,常熟明远仪器仪表有限公司;

LOI 测试仪:JF-3,江苏卓恒测控技术有限公司;

垂直燃烧试验仪:CZF-5,江苏卓恒测控技术有限公司;

锥形量热仪(CONE):FTT-0007,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA55,美国TA 仪器公司;

拉曼光谱(Raman)仪:in Via,英国 Renishaw 公司;

热重-红外(TG-IR)联用仪:TGA Q50-ThermoIS50,美国赛默飞世尔公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG 250,美国 FEI 公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:K-Alpha,美国赛默飞世尔公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC8400-B,美特斯工业系统

有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 MXene 的制备

采用原位氢氟酸(HF)形成蚀刻系统制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,即 MXene^[12]。首先,将 40 mL 9M HCl 溶液与 2.0 g LiF 在聚四氟乙烯瓶中混合,然后搅拌 30 min。在 40 °C 下,将 2.0 g Ti_3AlC_2 (MAX 相前驱体)小剂量加入到 LiF-HCl 溶液中搅拌 48 h。反应结束后,使用 100 mL 2 mol/L HCl 离心洗涤所得产物,然后进行水洗离心,直至 pH=6~7。将获得的沉淀物与蒸馏水混合并超声处理 1 h,离心以获得稳定的单层或薄层 MXene 上清液。最后,冷冻干燥 48 h 后得到 MXene 粉末,备用。

1.3.2 EP/DOPO/MXene 的制备

在 80 °C 下,将 E51 预热。首先,加入 DOPO 并搅拌形成均匀溶液;其次,在持续搅拌下向该溶液中加入 MXene;最后,加入 DDM。将所得混合溶液置于真空干燥箱中脱泡。最后将真空消泡后的混合溶液注入聚四氟乙烯模具,分别在 80 °C、100 °C、130 °C 和 160 °C 的烘箱中固化 2 h。EP 复合材料配方如表 1 所示。

表 1 EP 复合材料的配方
Tab. 1 Formulations of EP composites

Samples	DOPO:MXene(mass ratio)	EP/g	DDM/g	DOPO/g	MXene/g
EP/DOPO _{5%}	5:0	80	20	5.25	
EP/DOPO _{4.5%} /MXene _{0.5%}	4.5:0.5	80	20	4.74	0.51
EP/DOPO _{4%} /MXene _{1%}	4:1	80	20	4.21	1.04
EP/DOPO _{3.5%} /MXene _{1.5%}	3.5:1.5	80	20	3.68	1.57
EP/DOPO _{3%} /MXene _{2%}	3:2	80	20	3.15	2.10

1.4 测试与表征

TG 分析:使用 TG 分析仪在氮气气氛下以 10 °C/min 的加热速率在室温至 700 °C 的范围内进行测试,气体流速 60 mL/min。

LOI 测试:根据 GB/T2406.2-2009,采用 LOI 测试仪测试材料的 LOI 值,试样尺寸(80±5) mm×(10±0.5) mm×(4.0±0.25) mm。

UL 94 垂直燃烧测试:根据 UL 94-2026,采用垂直燃烧测试仪测试材料的垂直燃烧等级,试样尺寸为(125±5) mm×(13.0±0.3) mm×(3.0±0.2) mm。

CONE 测试:根据 ISO5660-1-2002,在 50 kW/m² 热流密度下测试试样的燃烧性能,试样尺寸为(100±5) mm×(100±5) mm×(5±0.5) mm。

TG-IR 测试:采用 TG-IR 联用仪对 EP 复合材料热降解行为进行分析,在氮气气氛下,以 10 °C/min

的加热速率从室温升温至 600 °C,样品量为 5~10 mg。

SEM 测试:采用 SEM 分析复合材料燃烧后的炭层(内、外表面)微观结构,测试电压 20 kV。

XPS 测试:对 CONE 测试后的残炭进行全谱加精细谱测试,在 12 kV 的电压、400 μm 的束斑和 Al Kα 射线的激光源下进行。

Raman 分析:在 532 nm 波长处采集残炭的拉曼光谱,每个样品在不同位置采集了三个拉曼光谱,测试范围为 500~4 000 cm⁻¹。

力学性能测试:按照 GB/T 1040-2006 测试 EP 复合材料的拉伸强度,拉伸速率为 50 mm/min;按照 GB/T 9341-2008 测试弯曲强度,弯曲性能测试速率为 2 mm/min;按照 GB/T 1843-2008 测试缺口冲击强度,A 型缺口。每组至少测试 3 个样品。

图2 UL 94垂直燃烧测试数码照片

Fig. 2 Digital photo during UL 94 vertical burn test

表3 EP复合材料垂直燃烧和LOI测试结果
Tab. 3 Vertical burning and LOI tests results of EP composites

Samples	Vertical burning test				LOI/%
	t_1/s	t_2/s	Dripping	UL 94 rating	
EP/DOPO _{5%}	7.29	4.71	No	V-1	31.6±0.1
EP/DOPO _{4.5%} /MXene _{0.5%}	2.81	1.52	No	V-0	34.2±0.2
EP/DOPO _{4%} /MXene _{1%}	3.42	2.27	No	V-0	34.4±0.1
EP/DOPO _{3.5%} /MXene _{1.5%}	2.79	3.34	No	V-0	35.8±0.1
EP/DOPO _{3%} /MXene _{2%}	3.10	4.21	No	V-0	35.2±0.1

Notes: t_1 is the first ignition time; t_2 is the second ignition time.

3%),阻燃等级仍从UL 94 V-1提升至V-0级,LOI值显著提高。

通过CONE测试对EP复合材料的燃烧性能进行更全面的分析,图3为不同试样总热释放量(THR)、热释放速率(HRR)、总烟排放量(TSP)及CO生产速率(COP)对比曲线,CONE测试数据见表4。DOPO与MXene复配后,EP复合材料的点火时间缩短至25~27 s。这可能是由于MXene优异的热传导性能^[25],加速了热量向材料内部的传递,同时其二维片层结构催化了早期热分解与成炭反应,导致点火过程提前。对照组EP/DOPO_{5%}的峰值热释放速率(pHRR)为591.89 kW/m²,加入少量MXene后,EP/DOPO_{4.5%}/MXene_{0.5%}复合材料的pHRR降为566.59 kW/m²,体现出一定的热释放抑制作用。但当MXene含量进一步增加时,EP复合材料的pHRR升高至752.16 kW/m²。因此,少量MXene可与DOPO形成良好协同阻燃作用,通过催化成炭、物理阻隔与热量扩散降低pHRR。但当MXene添加量过高时,一方面因片层团聚破坏炭层结构并形成导热通路,加剧热反馈与可燃气体释放^[26];另一方面过量Ti位点对环氧基体产生过度催化热解作用,同时破坏DOPO与MXene的最佳协同比例,最终导致热释放集中、燃烧强度加剧,pHRR上升^[27]。

EP在燃烧过程中会产生大量烟雾,烟雾在火灾中也是致命的。对照组EP/DOPO_{5%}的烟生成速率(SPR)和总烟雾产生速率(TSP)分别为0.55 m²/s和74.33 m²,当加入MXene复配后,SPR和TSP最低降至0.33 m²/s和65.31 m²,分别较EP/DOPO_{5%}降低40%和12.14%。这是由于MXene二维片层形成的物理屏障,有效阻碍了挥发性燃烧产物的逸出,同时催化炭层石墨化,提升了炭层对烟的阻隔能力^[28]。CO作为聚合物燃烧释放的关键有毒气体,对CONE测试中CO与CO₂的生成速率规律加以剖析,是评价材料燃烧减毒效果的重要手段^[29]。对照组的COP

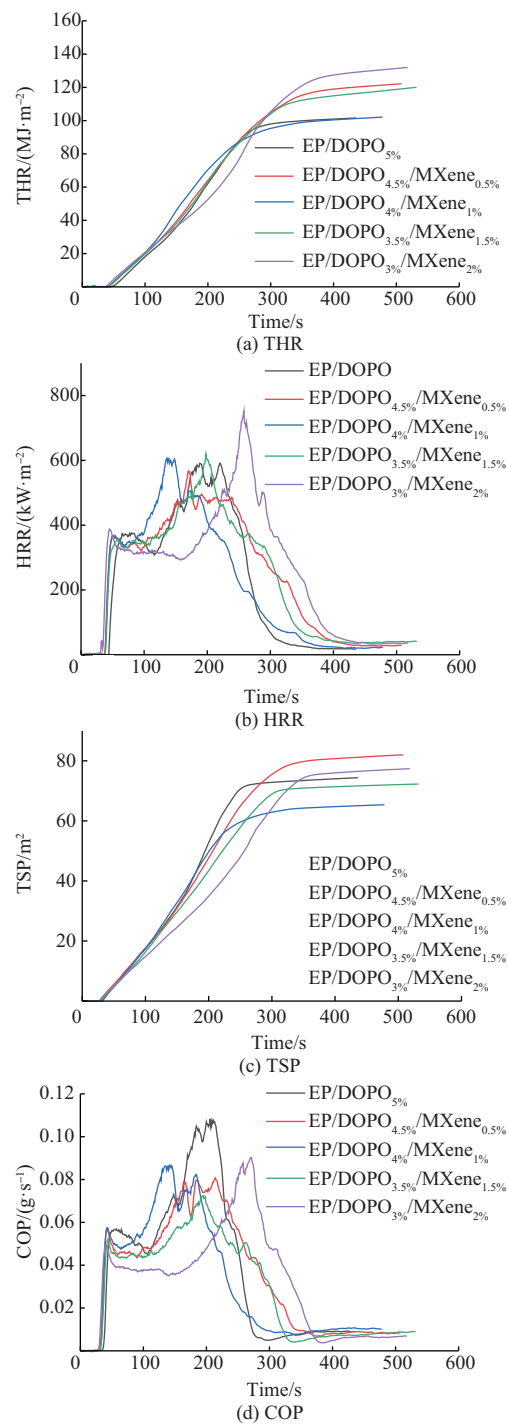


图3 不同试样THR、HRR、TSP及COP的对比

Fig. 3 Comparison of THR, HRR, TSP and COP of different samples

与CO₂生成速率(CO₂P)分别为0.108 g/s和0.34 g/s, EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%}的COP与CO₂P降低至0.072 g/s和0.35 g/s, COP降低33.3%,表明MXene的引入抑制了CO的释放。MXene优异的阻燃和抑烟性能主要是由于其“曲折路径”。然而,与其他无机二维材料一样,MXene也存在堆积和与有机聚合物基质相容性差的缺点,其在EP中的分散状态很差,2D纳

米材料的“曲折路径”效应没有得到很好的利用,导致COP与CO₂P值没有显著降低^[30]。与对照组EP/DOPO_{5%}相比,EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%}在COP和SPR

指标上均达到最优,为EP阻燃材料的设计提供了重要参考。

表4 EP复合材料的CONE数据
Tab. 4 CONE test data of EP composites

Samples	TTI/s	THR/(MJ·m ⁻²)	pHRR/(kW·m ⁻²)	SPR/(m ⁻² ·s)	TSP/m ²	CO ₂ P/(g·s)	COP/(g·s)
EP/DOPO _{5%}	30	101.58	591.89	0.55	74.33	0.34	0.108
EP/DOPO _{4.5%} /MXene _{0.5%}	25	122.19	566.59	0.41	81.97	0.31	0.081
EP/DOPO _{4%} /MXene _{1%}	27	102.07	606.43	0.41	65.31	0.36	0.087
EP/DOPO _{3.5%} /MXene _{1.5%}	27	119.98	619.65	0.33	72.23	0.35	0.072
EP/DOPO _{3%} /MXene _{2%}	25	131.97	752.16	0.46	77.35	0.44	0.090

Notes: TTI is time to ignition; THR is total heat release; pHRR is peak heat release rate; SPR is smoke production rate; TSP is total smoke production; CO₂P is CO₂ production rate; COP is CO production rate.

2.3 气相阻燃作用

为了进一步探究DOPO与MXene协同体系对EP的阻燃作用,对EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}进行TG-IR测试,图4为EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}复合材料在热分解过程中析出的气相产物TG-IR曲线和不同温度下的傅里叶变化红外光谱(FTIR)图。从图中可以得出,在热解过程中,EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}复合材料主要释放出CO₂(2 344 cm⁻¹)和H₂O(3 644 cm⁻¹)等不可燃气体,降低燃烧反应速率。另外,来自DOPO分解的含磷气相产物(P=O 1 256 cm⁻¹),可分解释放PO₂自由基捕获燃烧链式反应中的H·、OH·活性自由基,中断燃烧反应

的持续进行。此外,MXene与DOPO的协同作用显著抑制了烃类(3 025 cm⁻¹)、芳香族(1 622 cm⁻¹)等可燃挥发物的释放,进一步强化了气相阻燃效果。

2.4 凝聚相阻燃作用

进一步对EP复合材料的残炭宏观表面形貌、炭化残留物形态与微观结构进行深入分析,图5为EP复合材料的残炭数码照片。从图5中可以看到,与EP/DOPO_{5%}相比,引入MXene复配后,EP复合材料

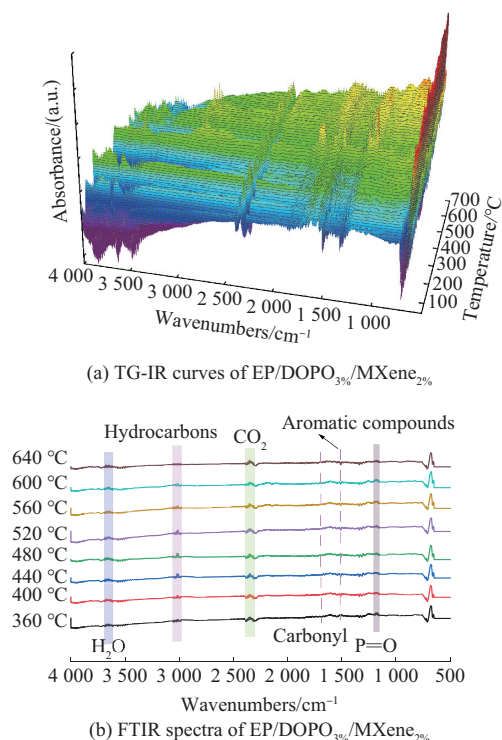


图4 EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}的TG-IR曲线和不同温度下的FTIR谱图
Fig. 4 TG-IR curves and FTIR spectra at different temperatures of EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}

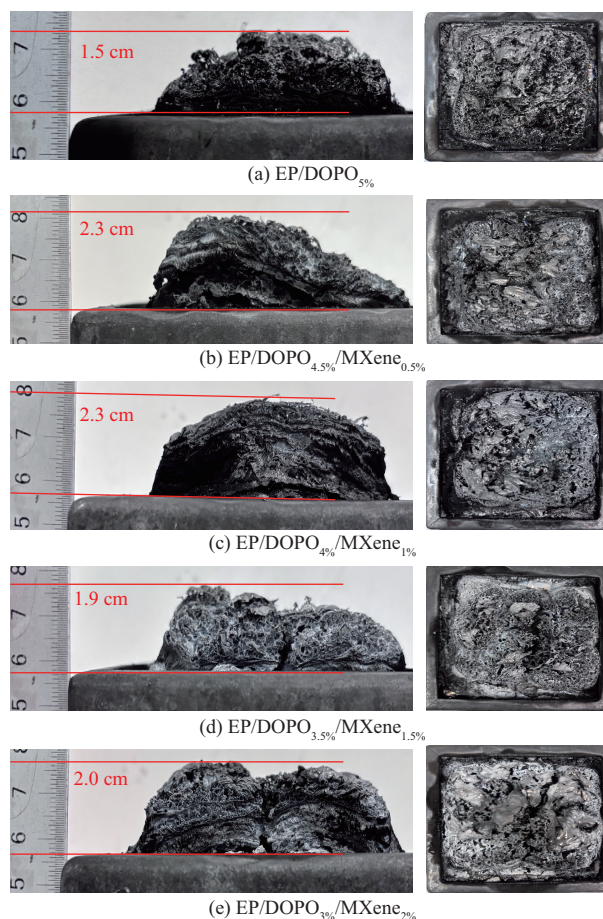


图5 EP复合材料的残炭数码照片
Fig. 5 Digital photos of residual carbon in EP composites

的燃烧炭层厚度最高达到了2.3 cm,比EP/DOPO_{5%}相应值提高53%,表明加入MXene可以改善EP材料在燃烧过程中的膨胀程度^[31]。从残炭的宏观表面观察,发现对照组EP/DOPO_{5%}的表面较粗糙且有裂纹,当加入MXene复配后,虽有轻微开裂,但是整体结构仍保持相对完整,并且表面发白,可能是由于MXene钛元素氧化的产物^[14]。

对残炭的外表面与内表面进行SEM与Raman分析,结果如图6所示。对于EP/DOPO_{5%},炭层外表面出现少量的微孔,这些微孔为热量和可燃气体的

扩散提供了通道。随着复配比例的改变,炭层外表面整体呈现致密、粗糙的块状结构,伴有少量裂纹和颗粒状凸起。这种致密结构可作为物理屏障,阻挡火焰和氧气向内部基体渗透,同时减少热量传递^[32]。炭层内表面产生膨胀泡孔,这可能是由于含磷组分在燃烧过程中释放的不可燃挥发物促进膨胀泡孔形成^[33]。相较于对照组EP/DOPO_{5%},DOPO与MXene复配后的所有样品,显示出大量致密的泡孔状结构,其泡孔体积大于EP/DOPO体系,表明MXene与DOPO复配后,一方面促进炭层中泡孔结

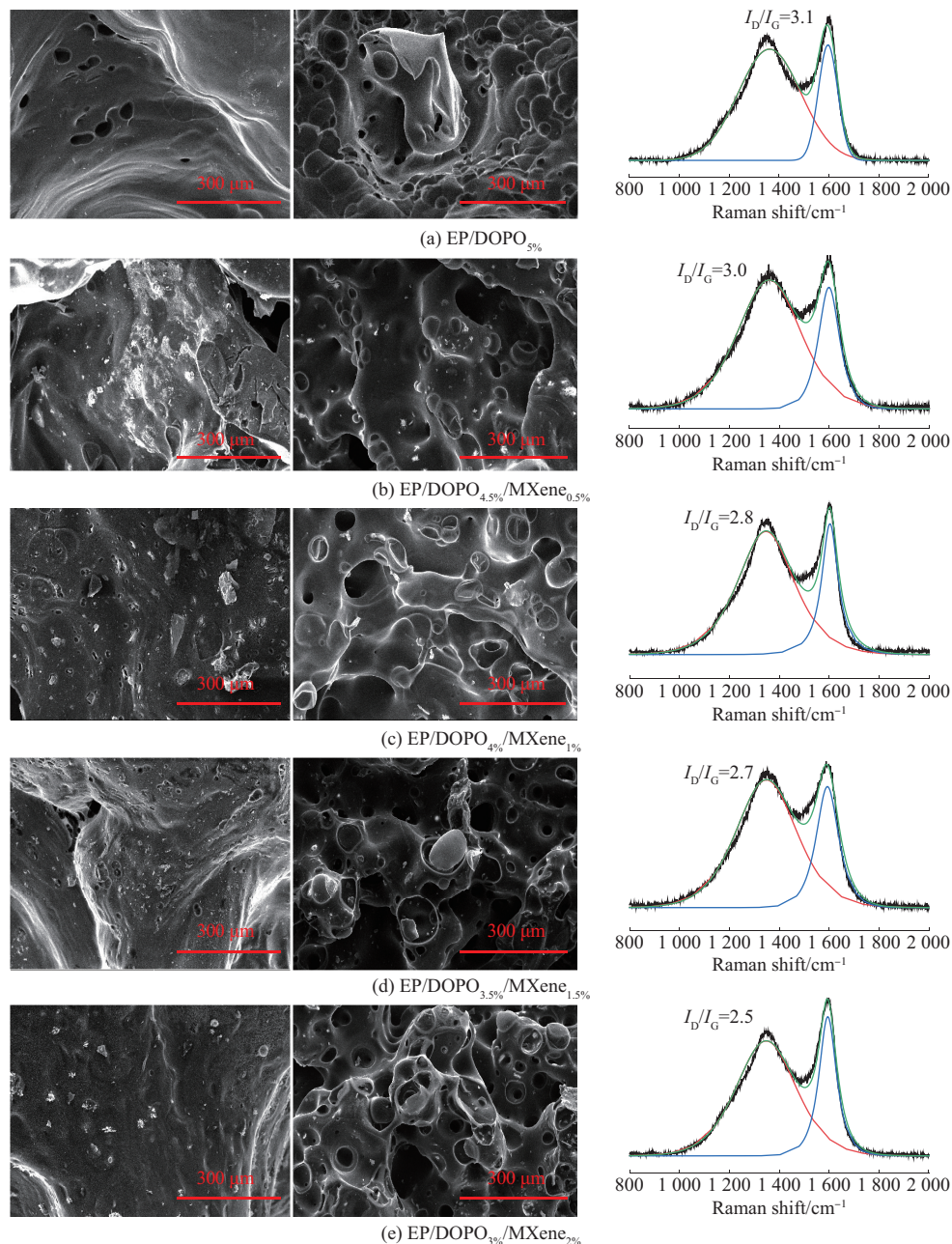


图6 EP复合材料的SEM照片(外,内表面)以及Raman光谱

Fig. 6 SEM photos(outer and inner surfaces) and Raman spectra of EP composites

构的形成与致密化,另一方面提升泡孔的热稳定性,MXene能够有效保护DOPO热解生成的不燃性气体所形成的泡孔结构,减少泡孔坍塌,从而有效延缓热质传递,发挥良好的物理隔热与隔氧作用^[31]。由Raman分析结果可知,EP/DOPO_{5%}残炭的拉曼光谱D峰与G峰的强度比值(I_D/I_G)比高达3.1,当加入MXene复配后,该比值最低降至2.5,表明MXene提高了EP残炭燃烧后的石墨化程度,提高了残炭的热稳定性,从而减少质量损失和热释放^[34]。

为了进一步阐述阻燃机理,对EP复合材料残炭进行XPS分析,结果如图7所示。除了在所有残炭样品中检测到的元素C、N、O和P之外,在EP/DOPO/MXene的残炭中还检测到元素Ti,表明Ti元素在炭中富集,并为稳定的凝聚相保护层提供了元素基础^[35]。

对于EP/DOPO,EP/DOPO/MXene复合材料,其C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}、P_{2p}的拟合峰相似。对于C_{1s},图8b中有3个拟合峰,分别是属于284.8 eV的C—C、286.4 eV的

C—N和288.5 eV的C=C,C—C和C=C对应EP的脂肪族碳链和芳香环结构^[36],而C—N键来自于固化剂与环氧基团开环后形成。图8c中,398.2 eV处的峰归属于C—N键,400.1 eV处的峰归属于残炭中的N—H结构^[37]。图中的O_{1s}在531.5、533.2、533.1 eV附近有三个峰,其中531.5 eV处的峰可归属为C—O基团,在533.2 eV处的峰归因于C—O—C基团,在533.1 eV处观察到的峰是P=O基团的影响。图8e中的P_{2p}区域显示P—O在约133.2 eV处的峰和P=O在约134.2 eV处的峰,而对于P—C键,主要是DOPO与EP基体燃烧反应形成,表明在燃烧过程中,部分含磷物质保留在凝聚相中起到阻燃作用^[38]。Ti_{2p}分峰有五个拟合峰,分别为455.5、457.5、459.4、461.6 eV和464.7 eV,对应于Ti—C 2p_{3/2}、Ti²⁺、Ti—O 2p_{3/2}、Ti²⁺ 2p_{1/2}和Ti—O 2p_{1/2},表明Ti的氧化物得以生成,同时保留了MXene本征的Ti²⁺和Ti—C键,说明MXene中的Ti在催化成炭过程中存在协同作用^[39]。

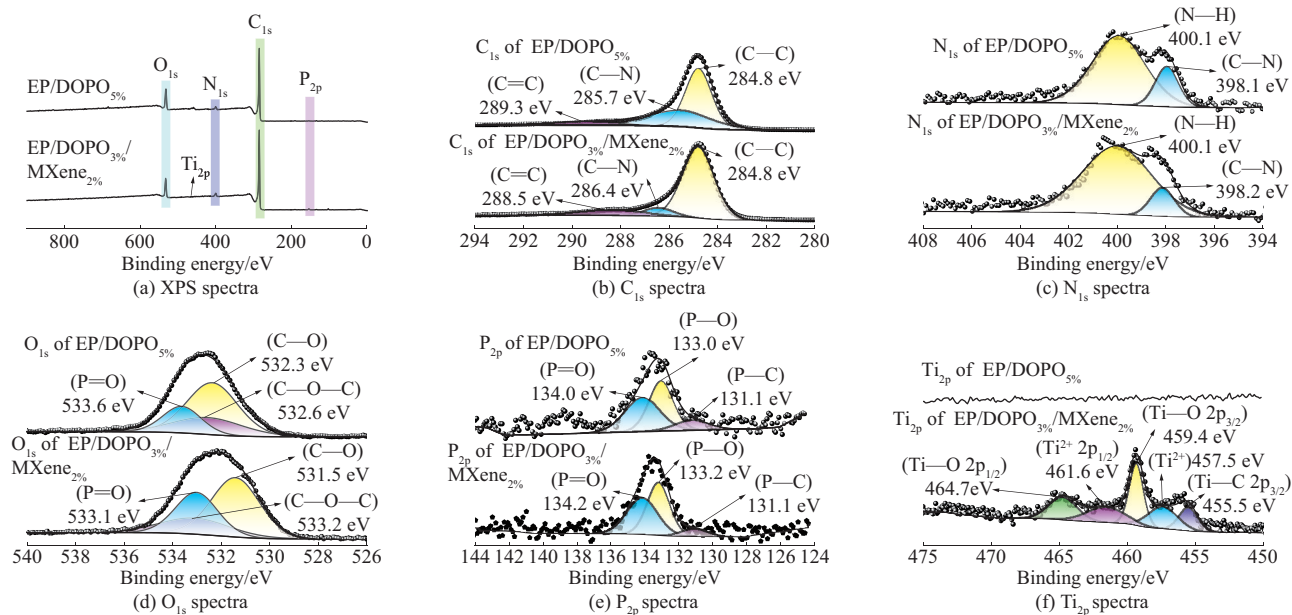


图7 EP/DOPO_{5%}和EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}的XPS谱图
Fig. 7 XPS spectra of EP/DOPO_{5%} and EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}

2.5 阻燃机理

DOPO与MXene复配引入到EP中,可能的机理图如图8所示。在气相中,DOPO中的磷化物受热分解产生磷基自由基($\text{PO}\cdot$, $\text{PO}_2\cdot$),这些自由基可高效捕获EP热解燃烧过程中产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 等高活性链式反应中间体,从源头上阻断燃烧链式反应的持续传递,实现对火焰蔓延的快速抑制^[40]。同时释放 CO_2 和 H_2O 来稀释可燃气体浓度,降低燃烧强

度。在凝聚相中,DOPO分解生成的含磷酸性组分可作为路易斯酸催化EP基体发生脱水、交联与芳构化反应,促进基体向炭层转化,抑制挥发性可燃产物的生成,诱导形成富含P—O键的致密膨胀炭层,MXene纳米片提供催化位点,促进形成更规整、高石墨化程度的炭骨架,形成高质量炭层,从而作为高效物理屏障,阻隔外部热源与氧气向基体内部的渗透,阻挡内部可燃热解气向外释放,通过“隔热、

隔氧、阻燃”三重作用切断燃烧的能量与物质循环,实现长效阻燃。

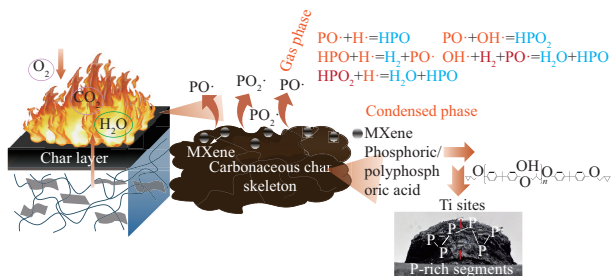


图8 EP/DOPO/MXene复合材料阻燃机理示意图

Fig. 8 Illustration of the flame retardant mechanism of EP/DOPO/MXene composite

2.6 力学性能

EP/DOPO、EP/DOPO/MXene复合材料的力学性能测试结果如图9所示。EP/DOPO_{5%}拉伸强度为33.35 MPa,与EP/DOPO_{5%}相比,EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}的拉伸强度出现一定程度的下降。拉伸强度为29.61 MPa,降低了11.2%,这可能由于MXene在基体中易发生团聚,形成应力集中点,破坏了EP基体的连续性^[35]。EP/DOPO_{4%}/MXene_{1%}与EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%}的弯曲强度为94.36 MPa与92.32 MPa,较EP/DOPO_{5%}分别提升了约7.1%和

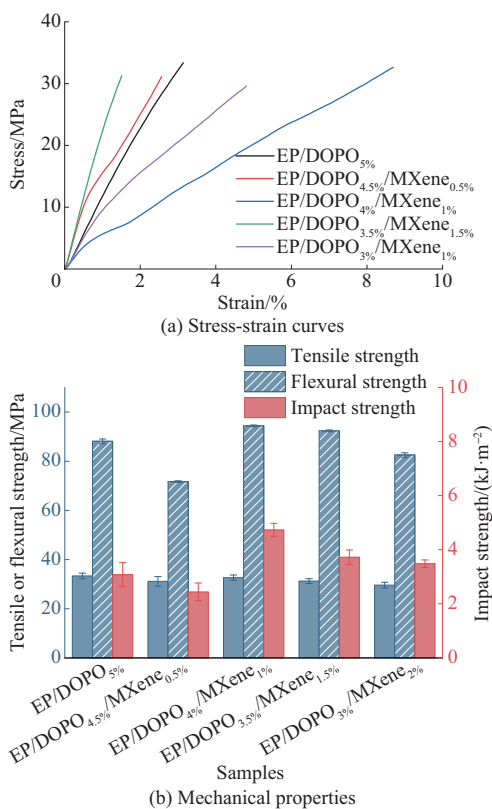


图9 EP复合材料的应力-应变曲线和力学性能

Fig. 9 Stress-strain curves and mechanical properties of EP composites

4.8%。然而,对于高含量MXene体系来说,EP/DOPO_{3%}/MXene_{2%}弯曲强度下降到82.51 MPa,说明过量的MXene容易团聚。EP/DOPO_{4%}/MXene_{1%}的冲击强度为4.734 kJ/m²,较EP/DOPO_{5%}提升了53.8%。总的来说,EP/DOPO_{4%}/MXene_{1%}在拉伸强度基本保留的前提下,弯曲与冲击强度均显著提升。

采用SEM对复合材料的冲击断面进行观察,如图10所示。从图中可以发现,随着MXene添加量提升,EP复合材料的断裂形貌呈现出从“脆性断裂”到“韧性断裂”再到“缺陷主导断裂”的演变趋势。对于EP/DOPO_{4%}/MXene_{1%},MXene片层较均匀分散于EP基体中,界面结合紧密,断面呈现大量片层拔出、裂纹偏转与银纹化的韧性断裂特征^[41],为冲击强度的显著提升提供了结构基础;当MXene添加量超过基体质量的1%后,片层逐渐发生团聚,断面中出现团聚体,应力集中效应加剧,导致复合材料力学性能逐步下降。

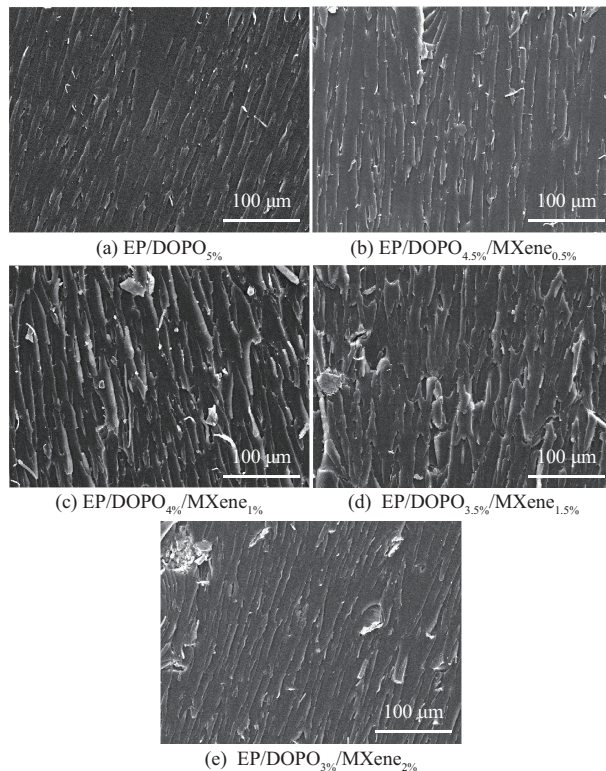


图10 冲击断面形貌的SEM图

Fig. 10 SEM images of impact fracture morphologies

3 结论

(1)热稳定性分析表明,MXene的加入能显著提高EP复合材料的热稳定性,有效缓解DOPO阻燃剂导致的预降解问题。

(2)燃烧行为表明,与MXene复配后,EP复合材

料均能通过UL 94 V-0等级测试,LOI值最高提升至35.8%。EP/DOPO_{3.5%}/MXene_{1.5%}的SPR和COP分别降低40%和33.3%,烟和有毒气体释放得以有效抑制。

(3)热降解行为、残炭分析结果表明,气相中,磷杂菲生成PO·、PO₂·淬灭H·、OH·以中断燃烧链式反应,并释放CO₂、H₂O稀释可燃组分;D-AB体系中苯并咪唑释放的NH₃、N₂可进一步增强可燃气体稀释效果。凝聚相中,DOPO与MXene协同催化成炭,形成更厚、石墨化程度更高的致密膨胀炭层,Ti氧化物富集则进一步强化炭层物理屏障,阻碍热量传递。

(4)力学性能表明,EP/DOPO_{4%}/MXene_{1%}的弯曲强度和冲击强度较EP/DOPO_{5%}分别提升了约7.1%和53.8%,综合力学性能更优。

参考文献

- [1] TANG Y, ZHANG X Y, LIU Z, et al. A resveratrol-based P/Si-containing hyperbranched flame retardant for simultaneously enhancing fire safety and mechanical properties of epoxy thermosets[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160240.
- [2] YE X M, ZHANG Y F, GUO Q R, et al. Designing silicon-containing nanotube architectures to impart epoxy resin high-efficient flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 232. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111129.
- [3] ZOU Y B, CUI W Q, CHEN D L, et al. In situ-generated heat-resistant hydrogen-bonded organic framework for remarkably improving both flame retardancy and mechanical properties of epoxy composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15 (40):47 463–47 474.
- [4] ZOU Y B, LI Y B, LUO F B, et al. Hydrogen-bonded organic framework for fire-safe epoxy composite with photochromic properties and rapid de-icing capability[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499. DOI:10.1016/j.cej.2024.156211.
- [5] ZOU Y B, XIONG Z L, LI Y B, et al. Phosphoric acid-based hydrogen-bonded organic framework offer both photoluminescence-functionalized and excellent flame retardancy for epoxy composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476. DOI:10.1016/j.cej.2023.146651.
- [6] SAITO T. Cyclic organophosphorus compounds and process for making same [P]. US:3702878, 1972.
- [7] 王俊锴,宋文生,许邵帅,等. 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物及其衍生物的合成与应用进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49 (5):245–248.
WANG Junkai, SONG Wensheng, XU Shaoshuai, et al. Advances in the synthesis and application of DOPO and its derivative[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(5):245–248.
- [8] ZHANG J, MA H R, GAO Y, et al. Cyano group-containing DOPO derivative for improving the flame retardancy, smoke suppression, and mechanical properties of epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(28). DOI:10.1002/app.55633.
- [9] ZHANG L, WANG Y C, LIU Q, et al. Synergistic effects between silicon-containing flame retardant and DOPO on flame retardancy of epoxy resins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(2):1 343–1 350.
- [10] HE X D, ZHANG W C, YANG R J. The characterization of DOPO/MMT nanocompound and its effect on flame retardancy of epoxy resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 98:124–135.
- [11] LU J Y, WANG B B, JIA P F, et al. Designing advanced 0D-2D hierarchical structure for Epoxy resin to accomplish exceeding thermal management and safety[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427. DOI:10.1016/j.cej.2021.132046.
- [12] WEI Q, ZHANG J L, CHENG Y L, et al. Surface modification of MXene nanosheets with P-N-containing agents for boosting flame retardancy of epoxy resin[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2024, 149(8):3 141–3 153.
- [13] GONG K L, YIN L, PAN H F, et al. Novel exploration of the flame retardant potential of bimetallic MXene in epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 237. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.109862.
- [14] MA L, GE H, GAO J J, et al. Synchronously improved flame retardancy, smoke suppression and impact toughness of epoxy resin via DOPO-based cross-linked polyphosphazene modified MXene nanohybrid[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 207. DOI:10.1016/j.porgcoat.2025.109407.
- [15] 王凯,崔玉明,梅翔宇,等. MXene基材料在火灾安全领域中的应用研究进展[J/OL]. 复合材料学报, 2025: 1–14[2026–04–29]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20251224.001>.
WANG Kai, CUI Yuming, MEI Xiangyu, et al. Application and research progress of MXene-based materials in fire safety[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025: 1–14[2026–04–29]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20251224.001>.
- [16] 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.
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.
- [17] MIAO W J, LI T Y, PAN Y T, et al. Research progress of emerging flame retardants for epoxy resin[J]. Green Sciences, 2025, 27 (2):28–40.
- [18] YANG S, HU Y F, ZHANG Q X. Synthesis of a phosphorus – nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin[J]. High Performance Polymers, 2019, 31(2):186–196.
- [19] MA X Q, GONG B L, WANG T G, et al. Toward self-healing two dimensional MXene coatings for corrosion protection on metals:

- Design strategies and mechanisms[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 335. DOI:10.1016/j.cis.2024.103340.
- [20] GONG K L, YIN L, SHI C L, et al. Dual char-forming strategy driven MXene-based fire-proofing epoxy resin coupled with good toughness[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 434–444.
- [21] SLOT T K, NATU V, RAMOS-FERNANDEZ E V, et al. Enhancing catalytic epoxide ring-opening selectivity using surface-modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes[J]. *2D Materials*, 2021, 8(3). DOI: 10.1088/2053-1583/abe951.
- [22] GIMÉNEZ R, SERRANO B, SAN-MIGUEL V, et al. Recent advances in MXene/epoxy composites: Trends and prospects[J]. *Polymers*, 2022, 14(6). DOI:10.3390/polym14061170.
- [23] WEI Z Q, GU X T, WU J, et al. Performance comparison of epoxy resins modified with diphenylphosphine oxide and DOPO [J]. *Fire and Materials*, 2019, 43(7):892–902.
- [24] ZHANG W C, HE X D, SONG T L, et al. The influence of the phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 109: 209–217.
- [25] WAN Z, LI C, LIU R H, et al. Probing thermal transport on a suspended $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene film via a photothermally actuated resonator[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(4): 4 999–5 008.
- [26] YUAN Y S, PAN Y T, ZHANG W C, et al. Delamination and engineered interlayers of Ti_3C_2 MXenes using phosphorous vapor toward flame-retardant epoxy nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40):48 196–48 207.
- [27] LIU D Q, LU Q Q, XUAN C L, et al. In situ generation of a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}$ and OH) MXene decorated CuO nanocomposite with extraordinary catalytic activity for TKX-50 thermal decomposition[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(14): 2 851–2 859.
- [28] YU B, TAWIAH B, WANG L Q, et al. Interface decoration of exfoliated MXene ultra-thin nanosheets for fire and smoke suppressions of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374:110–119.
- [29] 杜春雷, 张宗玉, 王功振. 常用建筑保温材料燃烧产烟毒性评价研究[J]. *建筑节能(中英文)*, 2022, 50(8):52–55.
DU Chunlei, ZHANG Zongyu, WANG Gongzhen. Fire effluents hazard evaluation of common building thermal insulation materials[J]. *Building Energy Efficiency*, 2022, 50(8):52–55.
- [30] YIN L, GONG K L, PAN H F, et al. Novel design of MOFs-based hierarchical nanoarchitecture: Towards reducing fire hazards of epoxy resin[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 158. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.106957.
- [31] JIANG H, XIE Y H, JIANG Y, et al. Rationally assembled sandwich structure of MXene-based phosphorous flame retardant at ultra-low loading nanosheets enabling fire-safe thermoplastic polyurethane[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 649. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.159111.
- [32] MA L, WANG Y D, ZHU Z M. Interface engineering of MXene containing phosphorus towards for enhancing the flame retardance and toughness of epoxy resins[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 191. DOI:10.1016/j.porgcoat.2024.108414.
- [33] LIU C, SHI Y Q, YE H, et al. Functionalizing MXene with hypophosphite for highly fire safe thermoplastic polyurethane composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 168. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107486.
- [34] TAWIAH B, ZHOU Y Y, YUEN R K K, et al. Microporous boron based intumescent macrocycle flame retardant for poly(lactic acid) with excellent UV protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402. DOI:10.1016/j.cej.2020.126209.
- [35] ZOU Y B, ZHENG X Y, YANG X Y, et al. In situ interfacial assembly of P-MXene@COF hybrids for flame-retardant and smoke-suppressive epoxy resin[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14(19):11 722–11 734.
- [36] MIAO Z W, YAN D P, WANG X D, et al. New flame retardant epoxy resins based on cyclophosphazene-derived curing agents[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(8):4 026–4 032.
- [37] QIU S L, YANG W H, WANG X, et al. Phthalocyanine zirconium diazo passivation of black phosphorus for efficient smoke suppression, flame retardant and mechanical enhancement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453. DOI:10.1016/j.cej.2022.139759.
- [38] YIN S H, DU Y R, LIANG X D, et al. Surface coating of biomass-modified black phosphorus enhances flame retardancy of rigid polyurethane foam and its synergistic mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.157961.
- [39] LUO Y, XIE Y H, JIANG H, et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on MXene with high thermostability and thermal conductivity for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130466.
- [40] HU H, ZHANG L, YUAN X H, et al. Design, performance, and mode of action of hyperbranched fire retardants: advancement and perspective[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(19): 12 081–12 111.
- [41] LIU L, YING G B, WEN D, et al. Aqueous solution-processed MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) for non-hydrophilic epoxy resin-based composites with enhanced mechanical and physical properties[J]. *Materials & Design*, 2021, 197. DOI:10.1016/j.matdes.2020.109276.