

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.008

P/S协同阻燃环氧树脂

宝冬梅¹, 马仕凯¹, 穆星宇¹, 骆茂丹¹, 何贵艳¹, 罗洪珍¹, 冉佳伟¹, 高成涛²

(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 为降低环氧树脂(EP)在燃烧过程中的热释放和产烟量,提升其阻燃性能,以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)与香草醛(VA)为原料,合成了一种具有P/S协同阻燃效应的阻燃剂VD,并将其引入EP基材中进行阻燃改性。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱及高分辨质谱表征VD的化学结构;对复合材料进行了极限氧指数(LOI)、UL 94垂直燃烧、锥形量热、热重分析及力学性能测试,以评估其阻燃性能、热稳定性和力学性能。测试结果表明,当VD质量分数为14%时,复合材料的LOI值达到32.8%(纯EP 24.4%),且满足UL 94 V-0级阻燃要求。相较于未改性EP,EP/VD-14的热释放速率峰值、总热释放量及总烟释放量分别降低45.16%、25.36%和37.55%;VD虽降低了EP的初始热分解温度和最大热降解速率,但提高了其残炭率,700℃时残炭率由纯EP的18.76%提升至26.57%;随着VD添加量增大,EP/VD的弯曲强度、拉伸强度及缺口冲击强度均有所提升,与纯EP相比,分别提升35.28%、12.34%和16.47%。采用热重-红外联用、扫描电子显微镜-能量色散X射线能谱分析、激光拉曼光谱及X射线光电子能谱探究其阻燃机理。研究表明,EP/VD复合材料在燃烧过程中,通过气相-凝聚相协同作用实现阻燃。气相中,释放含磷自由基,发挥自由基淬灭作用,中断燃烧链式反应;凝聚相中,促进形成连续致密、富含P/S元素的炭层,强化阻隔效应。综上,EP/VD通过气相-凝聚相协同阻燃作用,同步提升EP的阻燃性能与力学性能,本研究为P/S协同阻燃剂的分子设计与工程应用提供了新思路。

关键词: 环氧树脂; 阻燃性能; 阻燃机理; P/S协同阻燃; DOPS

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0061-11

P/S synergistic flame retardant epoxy resins

BAO Dongmei¹, MA Shikai¹, MU Xingyu¹, LUO Maodan¹, HE Guiyan¹, LUO Hongzhen¹, RAN Jiawei¹, GAO Chengtao²

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract: To reduce the heat release and smoke production of epoxy resin (EP) during combustion to improve its flame retardancy, a flame retardant (VD) with P/S synergistic flame-retardant effect was synthesized using 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide (DOPS) and vanillin (VA) as raw materials, and then incorporated into the EP matrix for flame-retardant modification. The chemical structure of VD was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy, and high-resolution mass spectrometry. The flame retardancy, thermal stability, and mechanical properties of the composites were evaluated via limiting oxygen index (LOI), UL 94 vertical burning, cone calorimetry, thermogravimetric analysis (TG), and mechanical testing. The results demonstrate that the LOI value of the EP/VD composite with the incorporation of 14 wt% VD (EP/VD-14) reaches 32.8%, compared to 24.4% of neat EP, successfully achieving a UL 94 V-0 rating. Compared with unmodified EP, the peak heat release rate, total heat release, and total smoke production of EP/VD-14 are significantly decreased by 45.16%, 25.36%, and 37.55%, respectively. Although the addition of VD slightly decreases the initial thermal decomposition temperature and the maximum thermal degradation rate of EP, it substantially enhances the char yield which is at 700 °C from 18.76% of neat EP to 26.57%. Furthermore, increasing the VD loading leads to improvements in mechanical performance; compared with neat

基金项目: 贵州省基础研究计划面上项目(黔科合基础MS[2026]284), 贵州省科技支撑项目([2024]一般048), 贵州省科技重大计划项目(黔科合重大专项字[2024]007)

通信作者: 宝冬梅, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基阻燃复合材料

收稿日期: 2026-04-09

引用格式: 宝冬梅, 马仕凯, 穆星宇, 等. P/S协同阻燃环氧树脂[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 61-71.

BAO Dongmei, MA Shikai, MU Xingyu, et al. P/S synergistic flame retardant epoxy resins[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 61-71.

EP, the flexural strength, tensile strength, and notched impact strength of the composites are increased by 35.28%, 12.34%, and 16.47%, respectively. The underlying flame-retardant mechanism was comprehensively elucidated utilizing TG-FTIR, scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The mechanistic investigation reveals that the EP/VD composites achieve excellent flame retardancy through a gas-condensed bi-phase synergistic action during combustion. In the gaseous phase, phosphorus-containing radicals are released to exert a free-radical quenching effect, thereby interrupting the combustion chain reactions. Simultaneously, in the condensed phase, the formation of a continuous, dense, and P/S-rich char layer is promoted to reinforce the barrier effect. In summary, VD simultaneously enhances the flame retardancy and mechanical properties of EP via a gas-condensed biphasic synergistic flame retardancy. This work provides a novel strategy for the molecular design and engineering application of P/S synergistic flame retardants.

Keywords: epoxy resin ; flame retardancy ; flame-retardant mechanism ; P/S synergistic flame retardancy ; DOPS

环氧树脂(EP)凭借其较高的机械强度、较低的固化收缩率、优异的尺寸稳定性和良好的耐热性,广泛应用于5G通信、电子电器、轨道交通及航空航天等高端制造业领域^[1-4]。然而,EP作为典型的热固性树脂,自身存在易燃缺陷,燃烧过程中伴随大量热量与有毒烟气释放,易造成人员伤亡与经济财产损失,极大限制了其在高端领域的进一步应用。因此,在保证EP原有综合性能的基础上,有效提升其阻燃性能,对拓宽材料应用范围、降低火灾安全风险具有十分重要的现实意义。

近年来,有机磷系阻燃剂因其无卤环保、低毒、耐热性好等优点,被公认为发展前景最广阔的阻燃剂品类之一。其中,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)分子中因含有高反应活性的P—H键,可与多种不饱和基团(如环氧基、碳氮/碳碳双键、醛酮基团等)发生加成反应,衍生出一系列磷杂菲类阻燃剂^[5-8]。该类化合物具有含碳量高、相容性好及阻燃性持久等特性,而被广泛应用于EP的阻燃改性^[9-10]。研究表明,磷杂菲类阻燃剂多以气相阻燃机理为主,凝聚相成炭效果不佳,阻燃效率不高。

为了提高阻燃效率,利用硫元素对DOPO进行结构修饰,可制得新型含硫磷杂菲化合物——9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)。作为DOPO的含硫衍生物,DOPS与DOPO的化学结构和性质具有相似性。已有研究证实,硫元素可提升磷元素的阻燃作用,二者发挥P/S协同阻燃效应^[11-12];硫元素的引入可进一步增强P—H键的反应活性,与不饱和官能团的加成反应更易发生,进而有利于多种DOPS衍生物的制备^[13];硫元素的引入有助于抑制材料燃烧时的熔滴行为。此外,高温条件下,含硫化合物会发生分解并释放硫酸等强酸,这类强酸可催化基材脱水形成炭层,从而提升凝聚相阻燃作用^[14]。引入硫元素之后,虽然提高了凝聚

相阻燃作用,但是仍然以气相阻燃为主,凝聚相阻燃效果有限。

当前,生物基材料因具有来源广泛、环境友好、可再生和良好的成炭性能等特点,而成为阻燃领域发展的新方向。将生物基原料引入DOPS阻燃剂分子中,利用不同基团之间的协同阻燃效应,制备生物基DOPS衍生物阻燃剂,可以部分取代石油基阻燃剂,缓解石油资源短缺的问题。生物基原料香草醛(VA)分子中含有高反应活性的酚羟基和醛基,可通过取代、缩合、加成等反应与含磷阻燃基团发生反应,制备有机磷系阻燃剂^[15-16]。基于此,本文以DOPS和VA为原料,利用DOPS分子中活性P—H键与VA中醛基的加成反应,成功合成了P/S协同阻燃剂6-[(羟基(4-羟基-3-甲氧基苯基)甲基)]二苯并[c,e][1,2]氧磷杂苯-6-硫化物(VD),并通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振波谱(NMR)及高分辨质谱(HR-MS)表征其分子结构。随后,将不同质量分数的VD加入EP中,制得一系列EP/VD阻燃复合材料。通过对材料的阻燃性能、热降解行为、力学性能及气相、凝聚相产物进行系统分析,揭示了P/S协同阻燃效应对EP综合性能的影响规律,阐明了该体系的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DOPS:实验室自制;

VA、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;

甲苯:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

EP:E51,工业级,湖南岳阳巴陵石化有限责任公司。

1.2 主要仪器和设备

FTIR仪:Nexus 670,美国Nicolet公司;

NMR仪:Avance NEO 400 M,瑞士Bruker

公司;

HR-MS仪:Xevo G2-S QTOF,美国Waters公司;

垂直燃烧(UL 94)测试仪:CZF-5,南京炯雷仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪:JF-3,南京炯雷仪器有限公司;

锥形量热(CONE)仪:VOUCH 6810,苏州阳屹沃尔奇公司;

扫描电子显微镜-能量色散X射线能谱(SEM-EDS)分析仪:QUANTAFEG 250,美国FEI公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo Scientific Nexsa,赛默飞世尔科技有限公司;

拉曼光谱(Raman)仪:Renishaw inVia,英国RENISHAW公司;

热重-红外(TG-FTIR)联用仪:STA 6000 & Frontier,美国Perkin-Elmer公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C,上海华龙测试仪器公司;

冲击试验机:ZBC-4B,深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 阻燃剂VD的合成

首先,将200 mL甲苯、VA (10.03 g, 0.066 mol)和DOPS (19.02 g, 0.082 mol)加入配有冷凝回流装置的500 mL三颈烧瓶中,开启搅拌并升温至110 °C,反应6 h。反应完毕后,对反应液进行旋蒸浓缩,除去大部分溶剂,得到黏稠状固体粗产物VD。向粗产物中加入乙酸乙酯(EA),反复洗涤数次,随后进行减压抽滤,收集滤饼于50 °C真空干燥8 h,最终得到白色固体产物VD,熔点为172.9~174.2 °C,具体合成路线见图1。

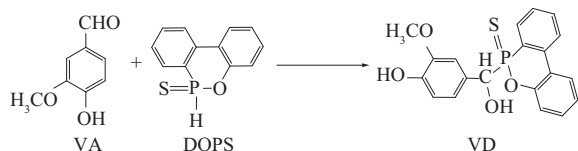


图1 VD的合成反应式

Fig. 1 Synthetic reaction scheme of VD

1.4 EP/VD复合材料的制备

按照表1中的配方,制备EP及EP/VD复合材料样条。首先,在250 mL烧杯中,称取100 g EP,并于加热条件下持续搅拌,温度达到175 °C后,按设定比例将阻燃剂VD加入EP中。继续搅拌使混合体系呈透明均一状态,待冷却至100 °C,加入固化剂DDM。DDM完全溶解并与体系充分混合后,将烧杯转入真空干燥箱内,进行减压脱气。然后,将混

合体系注入经预热处理的模具中,按照“预固化30 min+100 °C固化2 h+150 °C固化3 h”的步骤进行固化,待整个固化流程结束,自然降温至室温,脱模后即可获得阻燃EP样条。

表1 EP和EP/VD复合材料各组分的质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component of EP and EP/VD composites

%					
Samples	EP	DDM	VD	P	S
EP	80.0	20.0	0	0	0
EP/VD-6	75.0	19.0	6.0	0.48	0.50
EP/VD-8	73.5	18.5	8.0	0.65	0.67
EP/VD-10	72.0	18.0	10.0	0.80	0.83
EP/VD-12	70.0	18.0	12.0	0.97	1.00
EP/VD-14	69.0	17.0	14.0	1.13	1.17

1.5 测试与表征

FTIR分析:采用溴化钾(KBr)压片法,扫描波数范围为4 000~400 cm⁻¹,累计扫描32次。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振磷谱(³¹P-NMR)分析:以氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆)为溶剂,化学位移(δ)扫描区间分别设定为16~-4和150~-240。

HR-MS分析:以甲醇为溶剂,在30 Hz的采样频率、2×10⁻⁶的质量精度及45 000的分辨率下进行。

垂直燃烧测试:参照UL 94-2023进行,每组5个样条,样条尺寸为125 mm×13.0 mm×3.0 mm。

LOI测试:依据GB/T 2406.2-2009进行,样条尺寸为80 mm×6.5 mm×3.0 mm。

CONE测试:按照ISO 5660-1:2002进行,热流密度为35 kW/m²,样条尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,每组2个样条。

热重(TG)分析和TG-FTIR分析:样品质量分别为8 mg和20 mg,测试均在氮气氛围下进行,气体流速分别为60 mL/min和50 mL/min,以10 °C/min从室温升至700 °C,FTIR扫描范围为4 000~450 cm⁻¹,累计扫描4次。

SEM-EDS测试:测试前对样品喷金(时间45 s,电流10 mA),对样品的形貌观察和元素面分布(EDS mapping)采集分别在3 kV和15 kV的加速电压下进行。

Raman测试:激发波长633 nm,扫描范围800~2 000 cm⁻¹。

XPS测试:工作电压12 kV、灯丝电流6 mA。宽谱扫描参数,通能150 eV、步长1 eV;精细谱扫描参数,通能50 eV、步长0.1 eV。

力学性能测试:拉伸强度测试按GB/T 1040.2-

2006进行,速率50 mm/min;弯曲强度测试按GB/T 9341-2008进行,速率2 mm/min;缺口冲击强度测试按GB/T 1843-2008进行,V型缺口深度(2.0±0.2) mm,缺口底部半径(0.25±0.05) mm。

2 结果与讨论

2.1 VD的组成与结构表征

采用FTIR、NMR和HR-MS对目标产物VD进行结构表征,图2为结构表征结果。如图2a所示,3 415 cm^{-1} 处为—OH特征吸收峰,1 195 cm^{-1} 归属于P—O—Ph伸缩振动,910 cm^{-1} 归属为P=S的特征峰,且DOPS中2 364 cm^{-1} 处的P—H特征峰完全消失,说明DOPS已参与反应,并接入目标分子结构中。VD的 ^1H -NMR谱图如图2b所示, $\delta=8.92$ 归属为VA反应后残留酚羟基质子信号; $\delta=6.24$ 为烷基醇基质子信号; $\delta=5.14$ 为次甲基氢质子; $\delta=3.63$ 为甲氧基氢质子; $\delta=6.62\sim 6.78$ 、 $\delta=7.15\sim 8.18$ 的特征峰分别对应VA分子中苯环及DOPS结构单元中的芳香环质子。图2c为VD与DOPS的 ^{31}P -NMR谱图对比,DOPS在 $\delta=55.89$ 处的磷特征峰在VD谱图中完全消失,同时在 $\delta=31.48$ 处出现新的特征峰,证明VD中已无未反应的DOPS残留,进一步印证目标产物合成成功。由图2d的HR-MS谱图可知,VD的分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 质荷比(m/z)为385.11,与理论相对分子质量384.06基本吻合,进一步证实合成了目标产物VD。

2.2 EP/VD复合材料的阻燃性能分析

表2给出了EP及EP/VD复合材料的LOI和垂直燃烧测试数据。纯EP的LOI值仅为24.4%,且无阻燃等级。随着VD添加量的增加,复合材料的LOI值呈持续上升趋势,阻燃等级也逐渐升高,说明添加VD可赋予EP良好的阻燃性能。当VD质量分数为14%时,LOI值升至32.8%,阻燃等级达到UL 94 V-0级。此外,表2中所有EP和EP/VD样品在垂直燃烧过程中均未出现熔滴现象。

CONE是评价材料燃烧性能的常用方法之一,测试结果如图3所示,具体数据见表3。由图3和表3可知,EP/VD复合材料相较于纯EP,其点燃时间(TTI)略微缩短,而热释放速率(HRR)与总热释放量(THR)则显著下降,其中EP/VD-14的热释放速率峰值(pk-HRR)和THR值分别下降45.16%和25.36%,说明VD可有效抑制热释放;EP/VD-14总烟生成量(TSP)较纯EP下降37.55%,表明VD具有良好的抑烟作用;二氧化碳生成量(CO_2P)随VD添加量增加

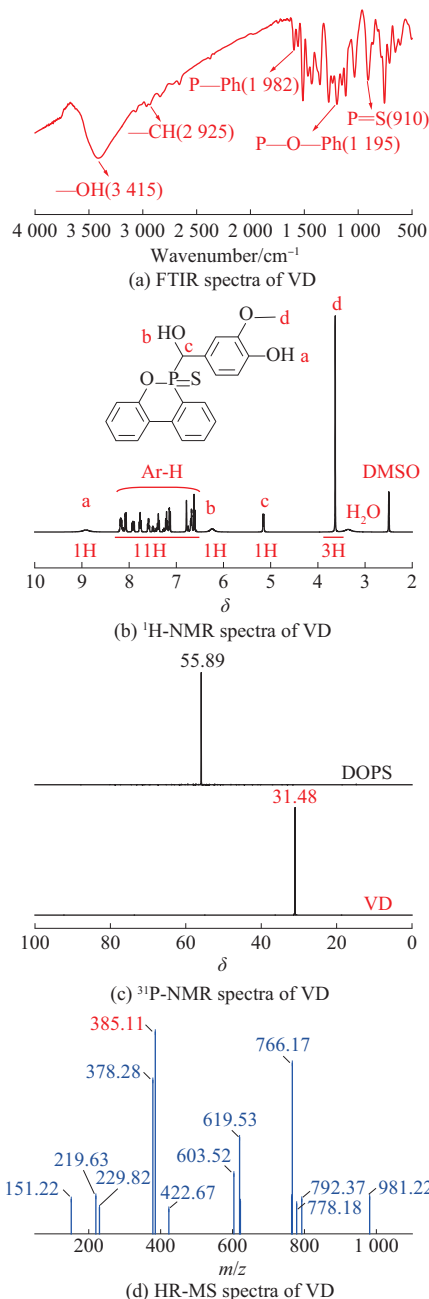


图2 VD的组成与结构表征

Fig. 2 Composition and structural characterization of VD

表2 EP和EP/VD复合材料的LOI和垂直燃烧测试结果

Tab. 2 Test results of LOI and vertical burning of EP and EP/VD composites

Samples	LOI/%	Vertical burning test				
		t_1/s	t_2/s	Dripping	Igniting	UL 94 rating
EP	24.4			No	No	N. R.
EP/VD-6	28.7	6.34	10.35	No	No	V-1
EP/VD-8	30.1	4.13	11.61	No	No	V-1
EP/VD-10	30.9	5.18	8.47	No	No	V-1
EP/VD-12	31.7	3.32	7.76	No	No	V-1
EP/VD-14	32.8	2.73	5.15	No	No	V-0

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

逐渐降低。推测其原因是,阻燃EP复合材料中的VD在气相中会释放含磷自由基,捕获 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基以中断燃烧链式反应,使更多聚合物碎片未能完全氧化,导致 CO_2 生成量减少,进而使基材EP产生不完全燃烧现象,减缓燃烧进程,发挥气相阻燃作用^[17]。EP/VD-14的有效燃烧热(av-EHC)值降至

21.78 MJ/kg,说明VD对可燃性挥发物具有一定抑制作用,体现出气相阻燃效应。同时,随着VD添加量增大,EP/VD的残炭率(CY)逐渐升高,当VD质量分数为14%时,CY提升至10.03%,表明阻燃剂VD能够促进基材成炭并形成有效屏障,从而增强凝聚相阻燃作用。

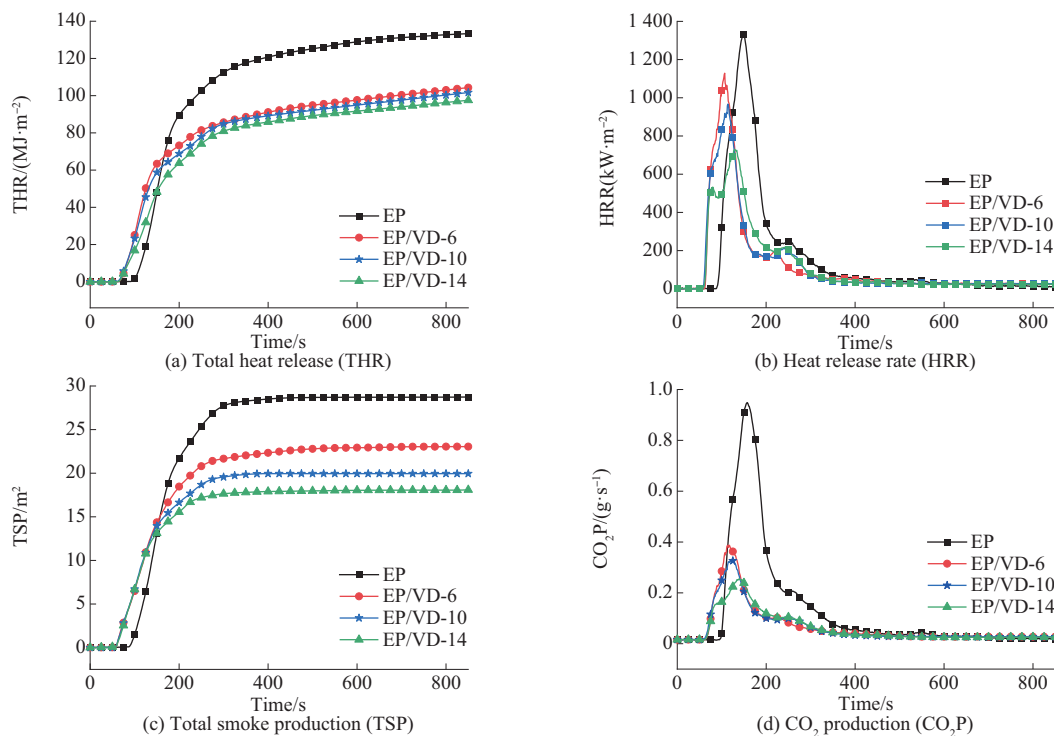


图3 纯EP和EP/VD的热及烟/ CO_2 释放参数随时间的变化曲线

Fig. 3 Evolution of heat release and smoke/ CO_2 production of neat EP and EP/VD composites versus time

表3 EP与EP/VD的燃烧特征参数

Tab. 3 Combustion characteristic parameters of EP and EP/VD

Samples	TTI/s	pk-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ³	av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	av- CO_2 Y/(kg·kg ⁻¹)	CY/%
EP	79	1 329.87	132.76	29.03	29.12	4.02	3.64
EP/VD-6	60	1 128.30	106.08	23.08	28.03	3.54	5.46
EP/VD-10	59	966.36	104.19	19.95	24.88	2.49	7.68
EP/VD-14	56	729.32	99.09	18.13	21.78	2.28	10.03

Notes: TTI is time to ignition; pk-HRR is peak heat release rate; THR is total heat release; TSP is total smoke release; av-EHC is average effective heat of combustion; av- CO_2 Y is average of carbon dioxide yield; CY is char yield at 700 °C.

2.3 热降解行为分析

在氮气气氛中,通过TG分析考察VD对EP热稳定性的影响,图4为EP和EP/VD复合材料的TG曲线和微商热重曲线(DTG)曲线,相应的热降解参数见表4。在热降解过程中,纯EP与EP/VD (VD质量分数分别为6%、10%、14%)均只出现一个失重阶段。与纯EP相比,EP/VD的最大质量损失速率($R_{\max}$)值明显降低。纯EP的初始分解温度($T_{5\%}$)为373.02 °C,且随着VD添加量增大,复合材料的 $T_{5\%}$ 逐渐降低,这可能归因于阻燃剂VD分子中P—O—

C键易被破坏,其分解温度低于基材EP,会先于材料发生降解,因此,添加量越多, $T_{5\%}$ 降低越明显^[18]。此外,纯EP在700 °C的残炭率仅为18.76%,当VD质量分数增至14%时,EP/VD的残炭率提升至26.57%,这归因于VD中DOPS结构单元热解生成的含磷、硫化物可催化EP脱水成炭,形成致密富磷硫炭层,该炭层能有效阻隔热传递和氧气扩散,从而在凝聚相发挥阻燃作用^[19]。研究表明,VD可有效抑制EP热解,在一定程度上提升了EP的热稳定性与热解成炭能力。

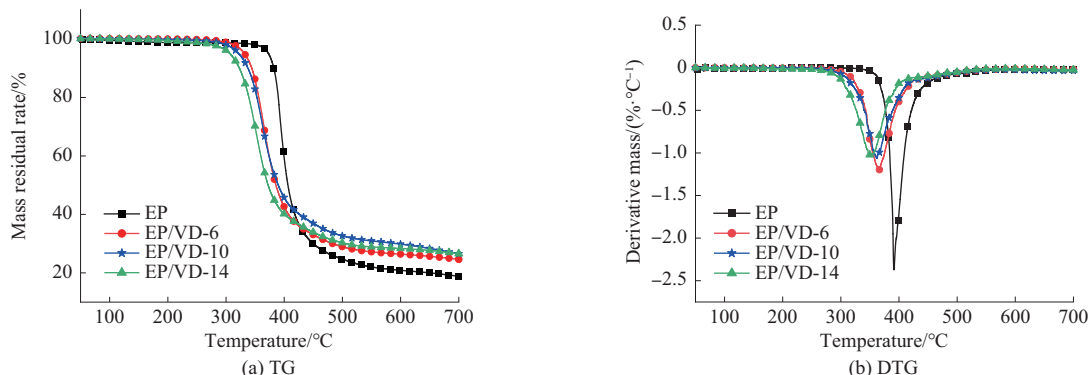


图4 EP和EP/VD在氮气气氛下的TG及DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG plots of EP and EP/VD under nitrogen atmosphere

表4 EP和EP/VD在氮气气氛下的热降解参数

Tab. 4 Thermal decomposition parameters of EP and EP/VD under nitrogen atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	Char residue at 700 $^{\circ}\text{C}/\%$
EP	373.02	381.65	405.87	392.01	2.41	18.76
EP/VD-6	331.62	344.32	385.73	366.66	1.19	24.64
EP/VD-10	321.88	337.73	389.73	361.75	1.06	26.55
EP/VD-14	306.74	322.92	372.33	353.22	1.03	26.57

Notes: $T_{5\%}$ is initial decomposition temperature; $T_{10\%}$ is the temperature at 10% mass loss; $T_{50\%}$ is the temperature at 50% mass loss; T_{max} is the maximum thermal decomposition temperature; R_{max} is the maximum mass loss rate.

为进一步探究VD对EP的阻燃作用,采用TG-FTIR联用技术分析EP与EP/VD-14热降解过程中释放的挥发性气体,结果如图5所示。三维谱图显示,纯EP在热降解过程中释放大量挥发性气体,其最大吸收强度约为0.16,而EP/VD-14仅为0.06,表明VD的引入可有效抑制可燃性挥发物的释放。图5c

和图5d中,3 656、3 086~2 919、2 360 cm^{-1} 和1 624~1 422 cm^{-1} 分别为 H_2O 、烃类、 CO_2 及芳香族化合物的特征吸收峰。与纯EP相比,EP/VD-14热解产生的挥发性气体的吸收峰强度显著降低,其中烃类化合物特征峰降幅最明显;同时,在962~916 cm^{-1} 处出现含磷化合物的特征吸收峰,1 065 cm^{-1} 处未检测到

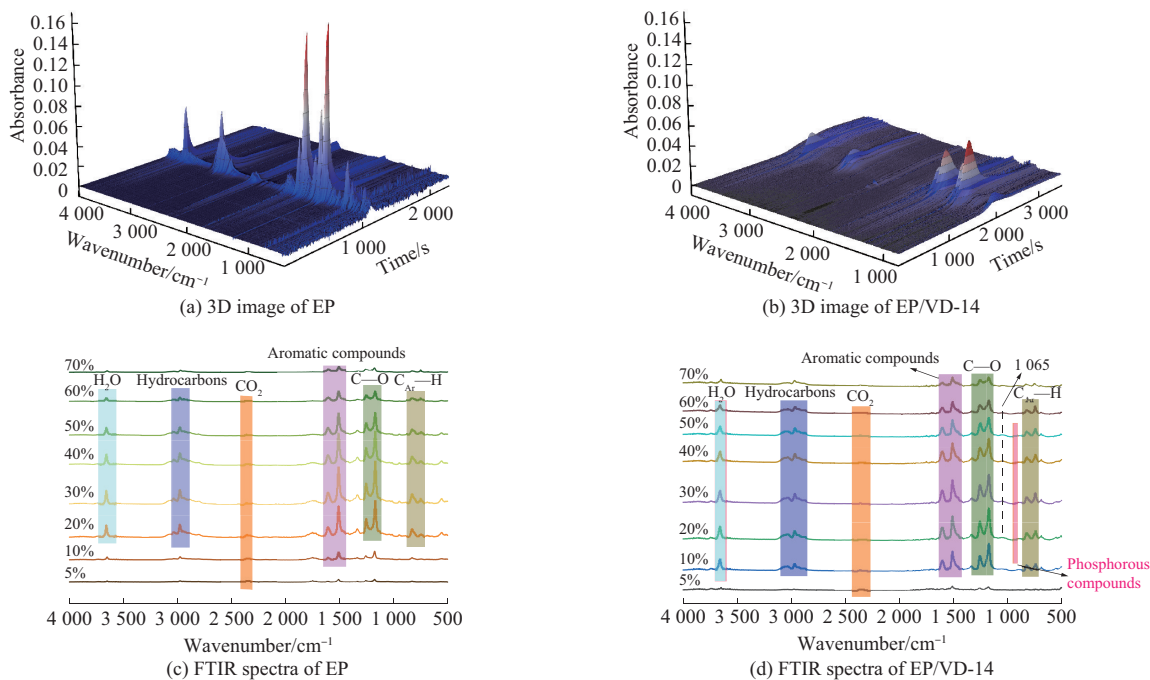


图5 EP和EP/VD-14的TG-FTIR三维谱图以及不同热解温度区间的气相产物FTIR变化曲线

Fig. 5 3D TG-FTIR spectra and gaseous product FTIR evolution curves at different pyrolysis temperature ranges of EP and EP/VD-14

SO₂的特征吸收峰,说明S元素主要在凝聚相发挥阻燃作用。结合上述热解行为可推断,VD在热解过程中释放含磷自由基,捕获H·和HO·自由基以中断燃烧链式反应,进而发挥气相阻燃作用^[20]。

2.4 残炭分析

为探究阻燃剂VD在凝聚相中的阻燃机理,通过SEM观察CONE测试后的残炭形貌,采用EDS对其进行元素面分布映射分析,结果分别如图6、图7所示。纯EP残炭中只含C、N、O三种元素,其中N元素含量较低,主要来源于固化剂DDM,其原因可

能是DDM中的N元素大部分以含氮挥发性气体逃逸到气相中。EP/VD残炭中N、P、S含量随VD添加量增大而升高,导致其凝聚相阻燃作用增强,其原因可能是VD中的P、S元素发挥协同阻燃作用,生成多聚磷酸类、硫酸类等强酸性物质,对EP具有较强的催化脱水 and 促交联作用,形成致密连续的炭层;VD添加量越大,基材的交联成炭反应越早、越剧烈,将原本会挥发逃逸的含氮挥发性气体锁死在凝聚相的交联网络中,使DDM中的N元素固定于残炭中,导致N元素含量也随阻燃剂添加量增大而升高。

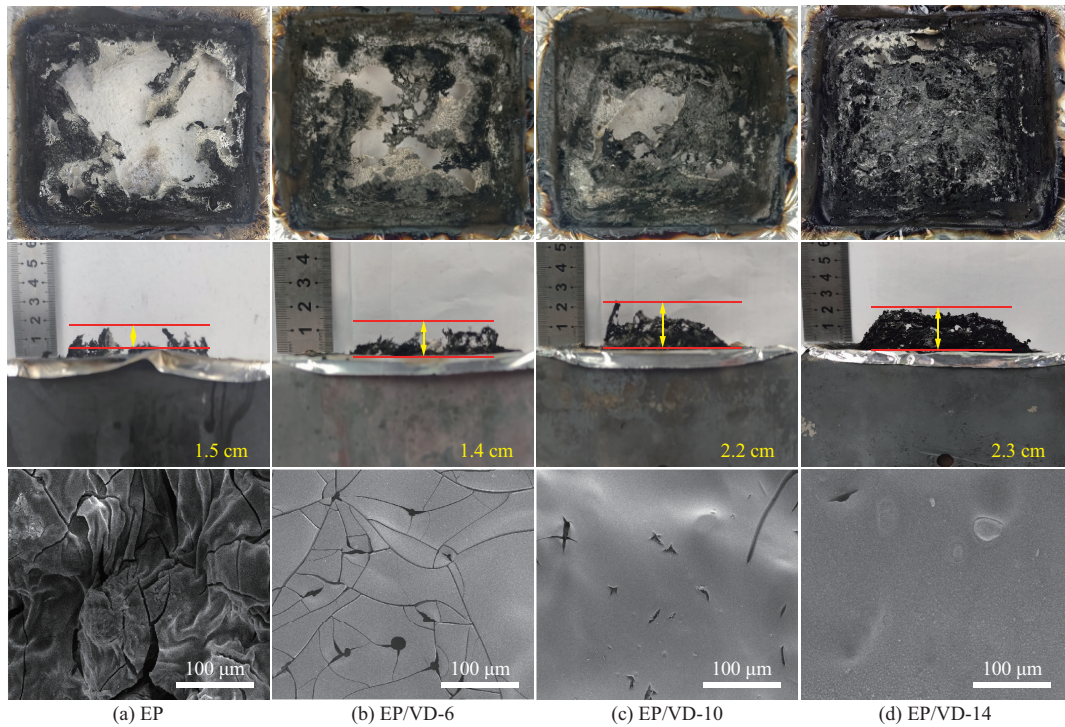


图6 CONE测试后纯EP、EP/VD-6、EP/VD-10和EP/VD-14的残炭数码照片及外表面扫描电镜照片

Fig. 6 Digital and SEM photos of char residues of EP, EP/VD-6, EP/VD-10, and EP/VD-14 after CONE test

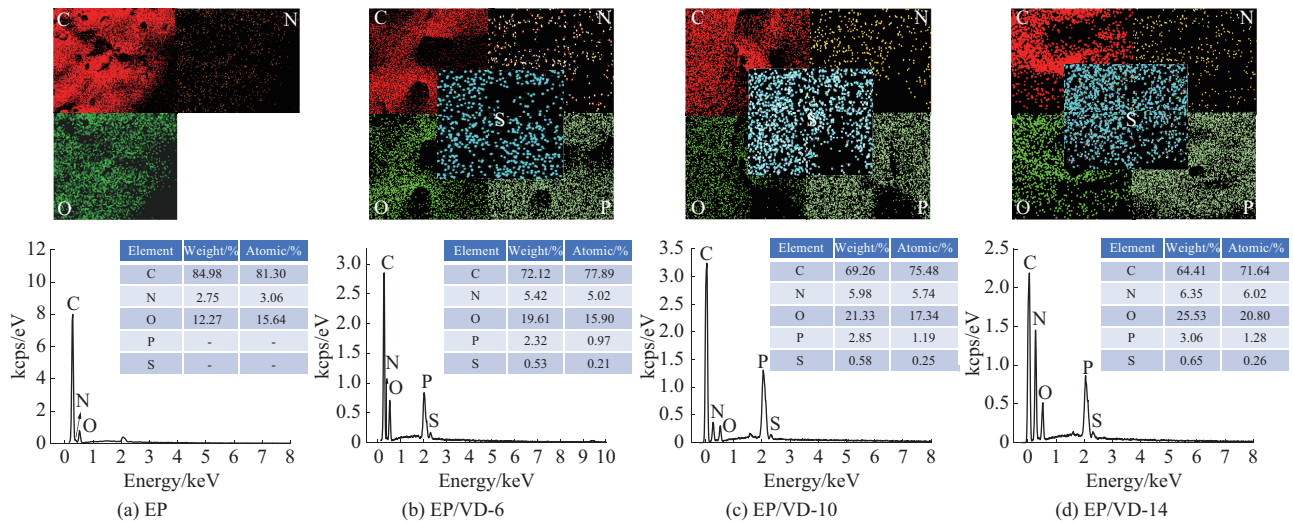


图7 CONE测试后EP与EP/VD残炭的元素定量分析及面分布图谱

Fig. 7 EDS quantitative analysis and elemental mapping of char residues for EP and EP/VD after CONE test

为深入揭示VD在凝聚相的阻燃作用机理,采用Raman对CONE测试后的残炭进行分析,结果如图8所示。EP和EP/VD均在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近出现两个明显的主峰,分别被命名为D带和G带。两条谱带的积分强度比(I_D/I_G)常用于表征残炭的有序性和石墨化程度,比值越小,炭层的石

墨化程度和热稳定性越好^[21-22]。纯EP残炭的 I_D/I_G 值为3.16,而随着VD添加量不断增加,EP/VD残炭的 I_D/I_G 值不断降低,EP/VD-14降至2.77,较纯EP下降12.34%,表明VD在凝聚相发挥良好的阻燃作用,可促进EP在燃烧过程中形成有序、致密的石墨化炭层,为基材提供良好隔热和防火作用。

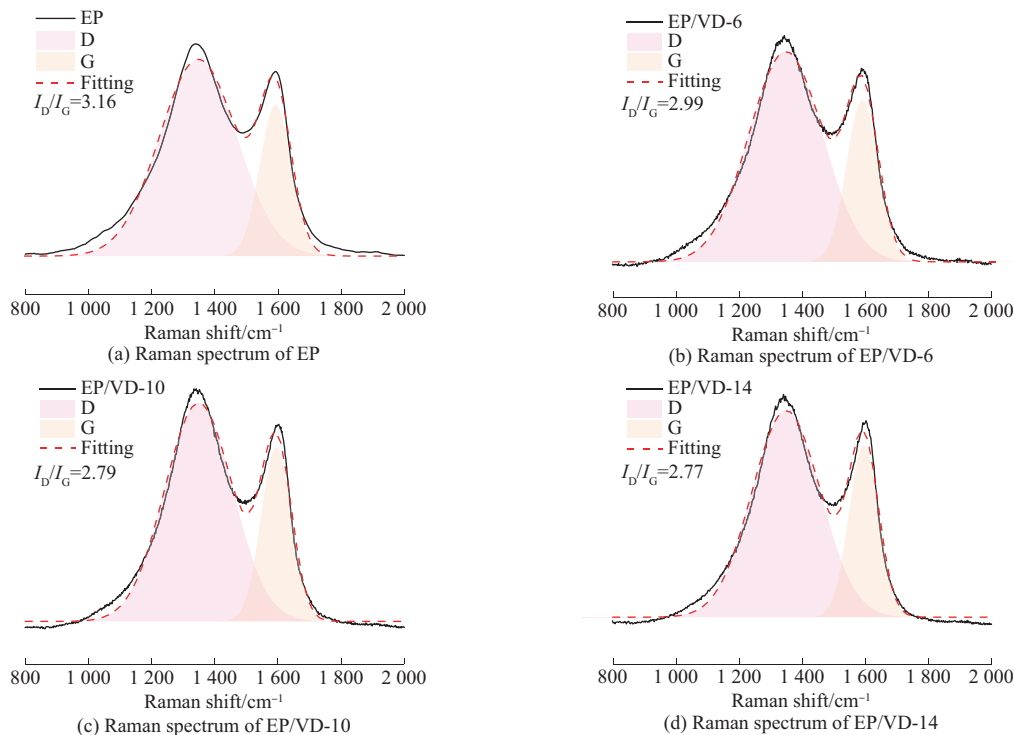


图8 EP与EP/VD燃烧后残炭的Raman分析结果

Fig. 8 Raman analysis of char residues from EP and EP/VD after CONE combustion

利用XPS对EP及EP/VD燃烧后残炭的元素组成与化学键进行了分析。由图9a至图9d可知,EP残炭中仅包含C(质量分数77.42%)、O(质量分数13.42%)、N(质量分数9.11%)三种元素。在EP的C1s谱中,出现了三种不同化学环境的碳:284.68 eV对应芳环中的C—C键,286.18 eV和287.98 eV则分别归属C—O及C=O键。O1s谱图中两个峰分别对应O—C(532.78 eV)与O=C(530.78 eV)^[23]。EP中的N主要来自固化剂DDM,其N1s谱中两个峰分别对应N—C(398.68 eV)及—NHCO—(400.28 eV)^[24]。在EP/VD-14残炭中除了含有C(质量分数74.16%)、O(质量分数15.95%)、N(质量分数7.68%)元素以外,还有P(质量分数1.09%)、S(质量分数1.11%)元素;而该样品燃烧前P、S质量分数分别为1.13%和1.17%(见表1),表明P、S几乎全部保留在残炭中,这与残炭的SEM-EDS元素分布结果相符。进一步分析EP/VD-14的P2p细谱图,P主要以P—O—C(133.28 eV)

和 PO_3 (133.98 eV)形式存在;S2p细谱图则显示S主要以P=S(164.08 eV)和 SO_4^{2-} (168.08 eV)形式存在。综上,在P2p和S2p谱中分别观测到了P—O—C、 PO_3 、P=S及 SO_4^{2-} 等化学键或离子,且残炭中P、S含量与EP/VD-14基本一致,充分证明DOPS结构中的P、S元素在EP燃烧后基本滞留于残炭中^[3,20]。

2.5 阻燃机理分析

如图10所示,EP/VD燃烧时通过气相与凝聚相协同作用发挥阻燃功效。在气相中,VD热解产生 $\cdot\text{PO}$ 、 $\cdot\text{PO}_2$ 等含磷自由基,捕获 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 等活性自由基,中断燃烧链式反应;同时释放 CO_2 等不燃性气体,通过气体稀释作用降低燃烧剧烈程度^[25];在凝聚相中,VD中的DOPS基团在高温下热解产生聚磷酸、磷酸及含硫酸性物质,可促进EP基材脱水成炭、交联,形成连续致密保护层,有效阻隔热量、氧气及可燃气体的传递,抑制基材进一步热分解与持续燃烧。综上所述,VD主要依靠气相自由基猝灭、惰性

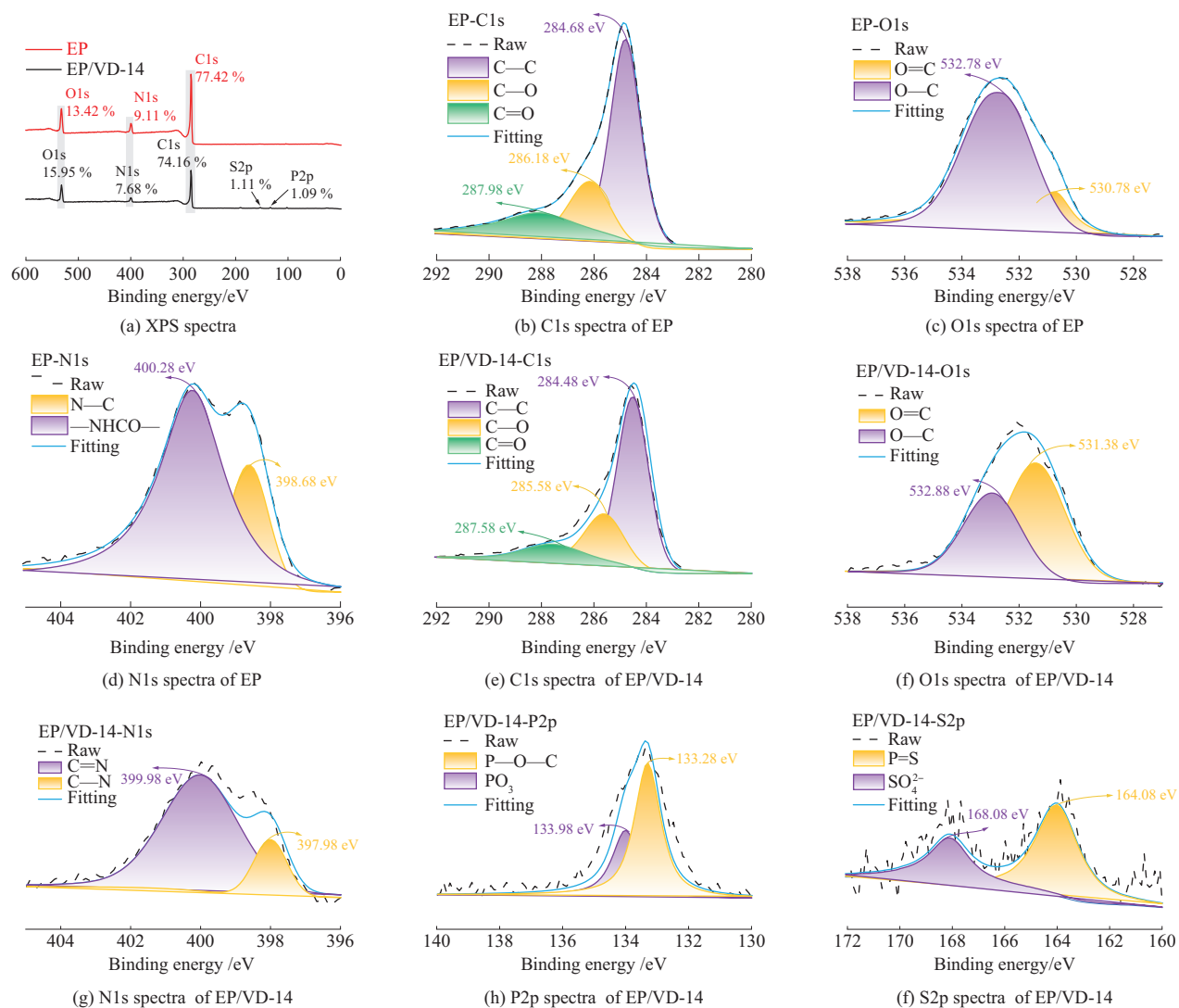


图9 EP与EP/VD-14燃烧后残炭的XPS谱图

Fig. 9 XPS spectra of char residues for EP and EP/VD-14 after CONE combustion

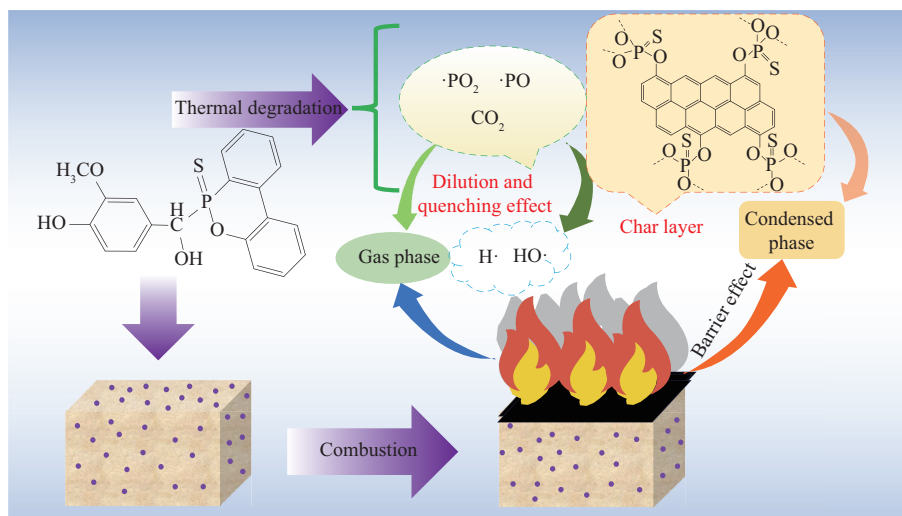


图10 EP/VD的阻燃机理图

Fig. 10 Flame retardant mechanism diagram of EP/VD

气体稀释和凝聚相炭层屏蔽等多重机制,实现气相与凝聚相的协同阻燃,提升了EP的阻燃耐热性能。

2.6 力学性能分析

图11为纯EP和EP/VD的弯曲、拉伸、冲击性能及断裂伸长率测试结果。从弯曲性能来看,纯EP的弯曲强度(112.96 MPa)和弯曲模量(3.11 GPa)的数值不高;随着VD添加量的增加,EP/VD的弯曲强度和弯曲模量呈明显上升趋势,其中EP/VD-14的弯曲强度达152.81 MPa、弯曲模量达3.93 GPa,较纯EP分别提升约35.28%和26.36%。在拉伸性能方面,纯EP的拉伸强度为59.29 MPa,EP/VD-14的拉伸强度则提升至66.61 MPa,增幅为12.34%;但与之相反,断裂伸长率随VD添加量的增大逐渐降低。纯EP的缺口冲击强度仅为5.10 kJ/m²,而EP/VD-14

的缺口冲击强度增长至5.94 kJ/m²,增幅达16.47%,说明VD的引入可有效改善材料的抗冲击韧性。

从结构-性能关系角度分析,弯曲强度与拉伸强度的提升,一方面源于阻燃剂VD的引入降低了EP的交联密度,使交联网络自由体积增大,为外力作用下分子链段的运动提供了更充分的形变空间;另一方面,VD分子中的磷杂菲基团与苯环均为刚性结构,可直接增强材料的力学承载能力。而断裂伸长率下降的本质,则是VD中刚性基团的“空间位阻效应”占主导,磷杂菲基团与苯环会阻碍EP分子链段的滑移与伸展,且随VD含量增加,刚性交联点密度升高,其对形变的约束作用远超交联密度降低带来的形变促进作用,最终导致材料断裂前的最大形变能力减弱。

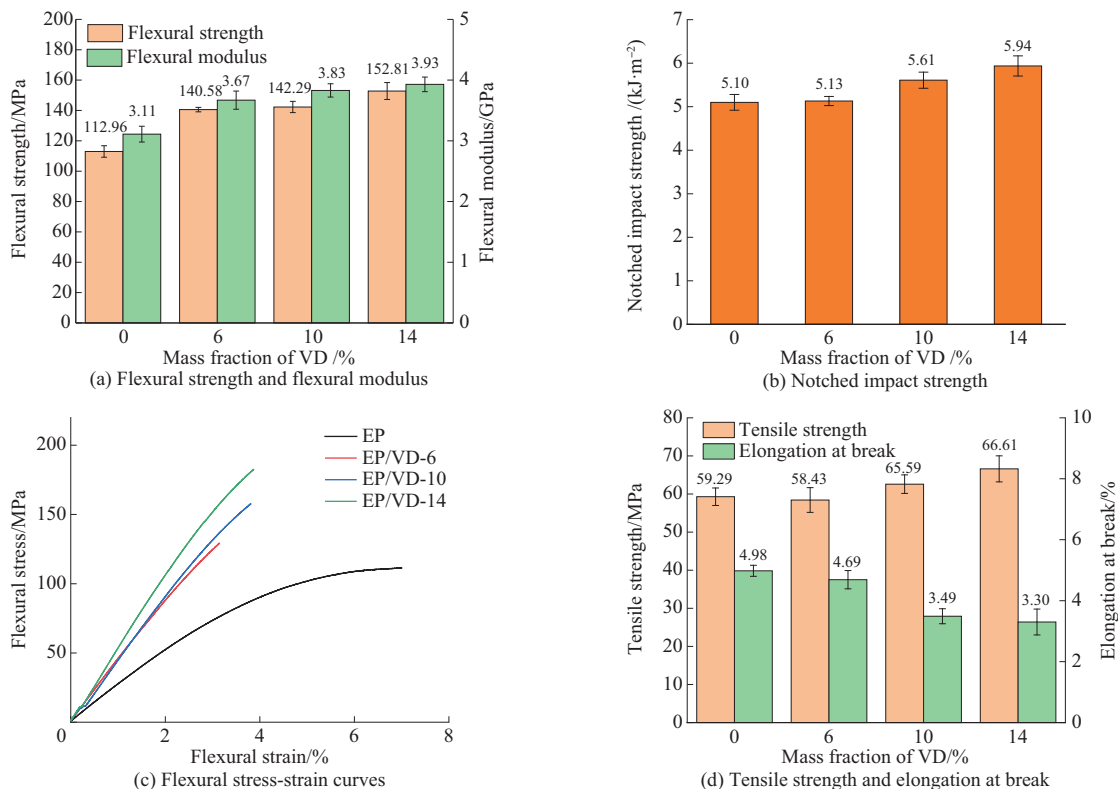


图11 EP和EP/VD的力学性能

Fig. 11 Mechanical performance for EP and EP/VD

3 结论

(1)阻燃性能研究表明,阻燃剂VD提高了EP的阻燃性能和成炭性能。当阻燃剂VD的质量分数为14%时,EP/VD的LOI值由24.4%提高到32.8%,阻燃等级达到UL 94 V-0级;其pk-HRR、THR和TSP值分别降低45.16%、25.36%和37.55%,残炭率增至10.03%。

(2)力学性能研究表明,随着VD添加量增大,

EP/VD的弯曲、拉伸强度和缺口冲击强度均显著提高。其中EP/VD-14的弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度较纯EP分别提升了35.28%、12.34%和16.47%,实现了阻燃与力学性能的协同优化。

(3)阻燃机理研究表明,阻燃剂VD在EP中发挥了气相-凝聚相协同阻燃作用。VD热解释放·PO、·PO₂等含磷自由基,在气相捕获H·和HO·等活性自由基,中断燃烧链式反应,同时释放CO₂等

惰性气体稀释可燃性气体;同时在凝聚相促进EP脱水成炭,形成富P、S的致密膨胀炭层,有效阻隔热量、氧气及可燃性气体。

参考文献

- [1] QI Y Z, HUAN X Y, XU Q, et al. Synthesis of phosphaphenanthrene derivatives as flame retardants and their properties in epoxy resin composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141 (13). DOI:10.1002/app.55169.
- [2] 宝冬梅,马仕凯,穆星宇,等. DOPS衍生物阻燃环氧树脂的热降解动力学及阻燃性能研究[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2025, 43(3):95–102.
BAO Dongmei, MA Shikai, MU Xingyu, et al. Study on thermal degradation kinetics and flame retardancy of DOPS derivative flame retardant epoxy resins[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2025, 43(3):95–102.
- [3] QI Y Z, YE X L, HUAN X Y, et al. P/N/S flame retardant based on DOPS-triazine groups for improving the flame retardancy, char formation properties and mechanical properties of epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112634.
- [4] 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. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976.
- [5] QIU Y, LIU Z, QIAN L J, et al. Pyrolysis and flame retardant behavior of a novel compound with multiple phosphaphenanthrene groups in epoxy thermosets[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127:23–30.
- [6] WANG C, HUO S Q, YE G F, et al. Construction of an epoxidized, phosphorus-based poly(styrene butadiene styrene) and its application in high-performance epoxy resin[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2024, 268. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.111075.
- [7] XU B, ZHANG Q L, ZHOU H F, et al. Small change, big impact: Simply changing the substitute on Si atom towards significant improvement of flame retardancy and toughness of epoxy resins[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2023, 263. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.110832.
- [8] TANG G, TAO Y, WU Q, et al. DOPO-based derivatives with different phosphorous oxidation states as highly efficient flame retardants for epoxy resins[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(7):6 131–6 148.
- [9] HUAN X Y, HOU Z M, MA S K, et al. Flame retardation of epoxy resin with P-N flame retardant based on DOPS/triazine-trione groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2025, 82(2):455–477.
- [10] LI B L, LI L W, MAO Y W, et al. P/N flame retardant based on a pyrimidine ring for improving the flame retardancy, mechanical properties, and smoke suppression of epoxy resin[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(3):1 756–1 764.
- [11] 宦宣英.生物基DOPS型阻燃剂的设计合成及改性环氧树脂研究[D]. 贵阳:贵州民族大学, 2025.
HUAN Xuanying. Design and synthesis of bio-based DOPS flame retardant and study on modification of epoxy resin[D]. Guiyang: Guizhou Minzu University, 2025.
- [12] 王建航.磷杂菲/聚乳酸复合材料的阻燃性能及阻燃机理研究[D]. 贵阳:贵州民族大学, 2021.
WANG Jianhang. Study on flame retardant properties and mechanism of phosphine/poly(lactic acid) composites[D]. Guiyang: Guizhou Minzu University, 2021.
- [13] 叶小林,许志彦,许松江,等.硫元素在磷杂菲基阻燃环氧树脂中的作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11):58–65.
YE Xiaolin, XU Zhiyan, XU Songjiang, et al. Effect of sulfur element on flame-retardant epoxy resin based on phosphaphenanthrene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38 (11):58–65.
- [14] 祁钰昭. DOPS基P/N/S协同阻燃剂的合成及其阻燃环氧树脂的性能研究[D]. 贵阳:贵州民族大学, 2024.
QI Yuzhao. Synthesis of DOPS-based P/N/S synergistic flame retardants and their properties in flame retardant epoxy resins[D]. Guiyang: Guizhou Minzu University, 2024.
- [15] MA K, CHEN Q, LI Y Q, et al. Atom-economic synthesis of phosphorus-containing biobased aromatic diol for flame-retardant robust polyurethane[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6 (8):4 830–4 839.
- [16] LIU Y Q, LIU H, LIN S, et al. Bio-based flame retardants developed from vanillin can effectively improve the fire resistance and mechanical properties of epoxy resins[J]. *Materials Today Chemistry*, 2026, 52. DOI:10.1016/j.mtchem.2026.103398.
- [17] 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). DOI:10.1002/app.49090.
- [18] WANG Y D, MA L, YUAN J, et al. Furfural-based P/N/S flame retardant towards high-performance epoxy resins with flame retardancy, toughness, low dielectric properties and UV resistance[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 212. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110343.
- [19] QI Y Z, BAO D M, HUAN X Y, et al. Effect of sulfur-based bifunctional flame retardants on pyrolysis behaviour of epoxy thermoset resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 226. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110833.
- [20] QI Y Z, HOU Z M, XU S J, et al. The flame retardant properties and mechanism of the composites based on DOPS and triazine-trione groups in epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110482.