

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.007

含磷氮膨胀型阻燃剂的合成及对环氧树脂阻燃和力学性能的调控

孔轶儒, 梁兵, 龙佳朋

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要:以二氯甲烷为溶剂,加入苯膦酰二氯和乙二胺(EDA),合成了含磷、氮元素的阻燃固化剂PN-EDA,并以其固化环氧树脂(EP)制备得到阻燃型EP复合材料。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱等对PN-EDA的结构进行了表征;通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧测试等评价了EP复合材料的阻燃性能;利用扫描电子显微镜观察了燃烧后残炭的形貌;采用拉力试验机和冲击试验机测试了复合材料的力学性能。结果表明,随着PN-EDA添加量的增加,PN-EDA/EP复合材料的LOI值逐渐提高。当磷含量0.64%时,LOI值达到28.4%,较未添加PN-EDA的EP(20.1%)显著提升,垂直燃烧等级达到V-0级,且无熔滴现象。锥形量热测试表明,与未添加PN-EDA的EP材料相比,PN-EDA/EP(磷含量0.64%)材料的热释放速率峰值从620 kW/m²降至286 kW/m²,降低了53.9%;总热释放量从121 MJ/m²降至52 MJ/m²,降低了57.0%,防火性能指数由0.176 s·m²/kW提高至0.255 s·m²/kW,表明PN-EDA显著抑制了燃烧过程中的热释放。力学性能方面,随PN-EDA用量增加,EP复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈上升趋势,冲击强度略有下降。当磷含量为0.64%时,EP复合材料拉伸强度达70.64 MPa,弯曲模量为5 408.59 MPa,冲击强度为8.50 kJ/m²,综合力学性能良好,适用于高强度、高刚性应用场景。

关键词: 环氧树脂;合成;复合材料;阻燃性能;力学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0059-08

Synthesis of intumescent flame retardants containing phosphorus and nitrogen and their regulation on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins

KONG Yiru, LIANG Bing, LONG Jiapeng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract : Using dichloromethane as the solvent, benzenephosphonyl dichloride and ethylenediamine (EDA) were added to synthesize the flame-retardant curing agent (PN-EDA) containing phosphorus and nitrogen elements. Flame-retardant epoxy resin (EP) composites were then prepared by curing epoxy resin EP with PN-EDA. The structure of PN-EDA was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum (¹H NMR), etc. The flame retardancy of the composites was evaluated via limiting oxygen index (LOI), vertical burning, etc. The morphology of the residual char after combustion was observed by scanning electron microscopy. The mechanical properties of EP composites were tested with a tensile testing machine and an impact tester. The results show that LOI of PN-EDA/EP composites gradually increases with the rising addition of PN-EDA. When phosphorus content is 0.64%, LOI of the composite reach 28.4%, which is significantly higher than 20.1% of EP without PN-ED, achieving a V-0 rating of vertical burning with no dripping observed. Cone calorimeter tests reveal that compared with EP without PN-EDA, the peak heat release rate of PN-EDA/EP decreases from 620 kW/m² to 286 kW/m², a reduction of 53.9%. The total heat release drops from 121 MJ/m² to 52 MJ/m², a decrease of 57.0%, and the fire performance index increases from 0.176 s·m²/kW to 0.255 s·m²/kW, indicating that PN-EDA remarkably suppresses heat release during combustion. In terms of

基金项目: 创新能力提升工程计划项目 (2025TSGC087)

通信作者: 龙佳朋, 博士, 副教授, 研究方向为聚合物阻燃

收稿日期: 2026-04-15

引用格式: 孔轶儒, 梁兵, 龙佳朋. 含磷氮膨胀型阻燃剂的合成及对环氧树脂阻燃和力学性能的调控[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 59-66.

KONG Yiru, LIANG Bing, LONG Jiapeng. Synthesis of intumescent flame retardants containing phosphorus and nitrogen and their regulation on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 59-66.

mechanical properties, the tensile strength and flexural strength of EP composites show an upward trend with increasing PN-EDA content, while the impact strength decrease slightly. At a phosphorus content of 0.64%, the tensile strength of EP composites reaches 70.64 MPa, the flexural modulus is 5 408.59 MPa and the impact strength is 8.50 kJ/m². The composites exhibits favorable overall mechanical properties, making them suitable for applications requiring high strength and high rigidity.

Keywords: epoxy resin ; synthesis ; composite ; flame retardant property ; mechanical property

环氧树脂(EP)是分子中含有两个或两个以上环氧基团的聚合物,具有优异的力学性能、化学稳定性和电绝缘性能,在航空航天、电子封装、复合材料和涂料等工业领域得到了广泛应用^[1-3]。EP经固化后形成高度交联的三维网状结构,这一结构使其具备高强度、高模量与尺寸稳定性^[4-5],同时对酸、碱及多种溶剂表现出优良的耐化学腐蚀性,对金属、陶瓷、碳纤维等基材具有卓越的黏接能力^[5-7]。然而,EP的碳氢结构使其在火焰中持续燃烧且难以自熄,其极限氧指数(LOI)通常仅约20%^[8-9],燃烧过程中不仅释放大热量,还会产生浓密黑烟和有毒气体,并伴随熔滴现象,极易引发火灾蔓延,严重威胁人员与财产安全^[10-11]。因此,如何在原有优异性能的基础上,研究阻燃型EP十分重要。

磷系阻燃剂因其环保性和高效性,在无卤阻燃领域备受关注,为进一步提升阻燃效率,磷-氮协同阻燃体系被广泛研究^[12-14],氮元素的引入可通过释放不可燃气体稀释可燃物浓度、促进成炭等方式与磷元素产生协同效应^[15-16]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物通过气相自由基猝灭和凝聚相成炭两种机制,可显著提升EP的阻燃性能^[17]。Guo等^[18]以DOPO、糠胺、苯丙醛为原料,一锅法合成生物基磷杂菲阻燃固化剂(FPD),其可加快EP固化速率、提升残炭率;磷含量0.91%的FPD/EP-7复合材料LOI值达34.9%、通过UL 94 V-0级测试,显著增强EP热稳定性与阻燃性能。Peng等^[19]以苯基膦酰二氯(PPD)和3-氨基-1,2,4-三唑(TA)为原料,在四氢呋喃溶剂中合成了一种新型含磷阻燃固化剂,用以提升EP的阻燃性能。Liu等^[20]通过*N,N'*-双亚水杨基乙二胺与DOPO的加成反应,合成磷氮型芳香族乙二胺化合物,用作EP/双柠康酰亚胺体系的反应型阻燃剂。磷含量为0.35%时,改性复合材料的LOI值提升至32.1%、达UL 94 V-0级。在开发高阻燃效率的含磷氮阻燃固化剂的同时,使改性EP兼具优异的力学性能也十分必要。Deng等^[21]合成的双DOPO基二烯丙基胺阻燃剂(BOPOA),使改性EP拉伸、弯曲强度分别提升61%、

31%,1.5%的磷添加量即可使EP材料达UL94 V-0级,LOI值提升38%,热释放指标显著下降,BOPOA通过凝聚相促进石墨化成炭、气相阻断燃烧链式反应的双相机制发挥阻燃作用。

本文以乙二胺(EDA)、苯膦酰二氯为原料,在二氯甲烷溶剂中合成了新型含磷、氮元素的阻燃固化剂PN-EDA,并将其用于固化EP制备阻燃型EP复合材料,系统研究了PN-EDA的化学结构及其对复合材料阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EDA、二氯甲烷、苯膦酰二氯、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、烯丙基缩水甘油醚:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

EP(E-51):工业级,南通星辰合成材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:EXUS-470,美国Thermo公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:500MHZ,德国Bruker公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N,日本Hitachi公司;

电子拉力机:TCS-2000,高铁科技股份有限公司;

数字冲击试验机:GT-7045-MDL,山东艾普斯机械设备制造有限公司;

高分辨质谱(HRMS)仪:Shimadzu LCMS-IT-TOF,日本岛津制作所;

LOI测定仪:JF-3,南京江宁仪器厂;

水平/垂直燃烧测定仪:CZF-3,南京上元分析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV,日本电子株式会社;

综合热分析仪:STA449C,德国Netzsch公司;

锥形量热仪:FTT0007,英国FTT公司。

1.3 PN-EDA 制备过程

将 12 g (0.2 mol)EDA 和 120 mL 的二氯甲烷作为溶剂加入到三口瓶中,在 N_2 保护下通过恒压漏斗滴加苯膦酰二氯 19.498 g (0.1 mol),于 80 °C 反应 5 h。反应结束后,产物静置至室温后过滤,用氯仿洗涤若干次,将过滤后的产物在 60 °C 真空干燥箱干燥 12 h,得到白色固体粉末产物(PN-EDA),制备反应方程式如图 1 所示。

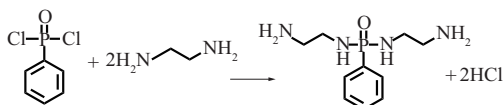


图1 PN-EDA 的合成反应方程式

Fig. 1 Synthetic reaction equation of PN-EDA

1.4 EP 复合材料的制备

称取 4 份 EP 各 100 g,采用恒温加热搅拌器将其加热到 60 °C,分别向 EP 中加入一定添加量的白色固体粉末产物(PN-EDA)和固化剂,直至搅拌均匀,65 °C 进行真空消泡,待溶液无泡后,注入提前预热到 60 °C 的聚四氟乙烯模具中,于 80 °C 固化 2 h,120 °C 固化 2 h,150 °C 固化 3 h 后自然降至室温,即可得到阻燃 EP 复合材料。PN-EDA 添加量为 1.25、2.5、3.75、5 g 制备的改性 EP 分别记为 EP-1、EP-2、EP-3 和 EP-4,配方见表 1,表 1 中 P 含量表示 PN-EDA 中 P 的质量占 EP 树脂的百分比。EP 复合材料制备流程如图 2 所示。

表1 E-51 无卤阻燃环氧体系配方

Tab. 1 E-51 halogen-free flame-retardant epoxy system formula

Samples	E-51 mass/phr	DDM mass/ phr	PN-EDA mass/phr	Phosphorus content/%
EP-0	100	25.5	0	0.00
EP-1	100	24.25	1.25	0.16
EP-2	100	23	2.5	0.32
EP-3	100	21.75	3.75	0.48
EP-4	100	20.5	5	0.64

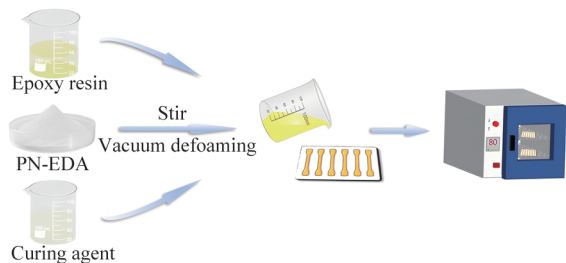


图2 阻燃EP 复合材料流程图

Fig. 2 Flowchart of flame-retardant epoxy resin composites

1.5 测试与表征

FTIR 测试:采用 FTIR 分析仪,利用 KBr 压片法

对得到的产物进行结构表征。

1H -NMR 测试:以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,采用 1H -NMR 仪对合成产物进行分析。

HRMS 测试:采用 HRMS,以甲醇为溶剂的 ESI 离子源和正谱测试模式进行表征。

热重(TG)分析:采用综合热分析仪,在空气气氛下,以 10 °C/min 的速率从 50 °C 加热至 800 °C 进行测试。

LOI 测试:采用 LOI 仪,按照 ASTM D 2863-2008 进行测试。样品尺寸 100 mm×4 mm×2 mm。LOI(简称 L)按式(1)计算。

$$L = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $[O_2]$ 为氧气的体积浓度; $[N_2]$ 为氮气的体积浓度。

垂直燃烧:采用水平/垂直燃烧测定仪,按照 GB/T 2048-2008 测定,样条尺寸为 100 mm×4 mm×2 mm。

锥形量热仪测试:采用锥形量热仪测量,样品尺寸(100.0 mm×100.0 mm×3.0 mm)和热通量(50 kW/m²)符合 ISO 5660-1-2015 标准。

SEM 分析:采用 SEM 对样品燃烧后残碳形貌进行检测和分析,所有样品均经喷金处理后进行了表征。

拉伸性能测试:拉伸强度采用电子拉力机进行测试。根据 GB/T 2567-2021 进行拉伸测试,拉伸速度为 2 mm/min,拉伸强度 σ_t 的计算公式见(2)。

$$\sigma_t = \frac{P}{b \times h} \quad (2)$$

式中: P 为最大拉伸载荷; b 为宽度; h 为厚度。

弯曲性能测试:采用电子拉力机,按 GB/T 2567-2021 进行以三点弯曲模式测量的弯曲试验。每个样品均测试五次,取平均结果。

冲击性能测试:采用数字冲击试验机,按 GB/T 2567-2021 进行测试,摆锤冲击试样的冲击速度为 2.9 m/s。冲击强度 σ_k 的计算公式见式(3)。

$$\sigma_k = \frac{A}{b \times d} \quad (3)$$

式中: A 为冲击吸收功; b 为宽度; d 为厚度。

2 结果与讨论

2.1 PN-EDA 的红外光谱表征

图 3 为 EDA、苯膦酰二氯和 PN-EDA 的 FTIR 谱图。PN-EDA 中 3 127 cm⁻¹为 $-NH_2$ 峰、1 439 cm⁻¹为

P=O峰、789 cm^{-1} 为P—N伸缩峰。EDA中3 171 cm^{-1} 为—NH₂峰、1 635 cm^{-1} 为N—H面内弯曲峰、1 397 cm^{-1} 为C—N峰。苯膦酰二氯中3 063 cm^{-1} 为C—H峰、1 439 cm^{-1} 为P=O峰。其中产物PN-EDA与EDA相比,新增了P—N键,PN-EDA与苯膦酰二氯相比,新增了一NH₂峰,证明了膦酰胺结构生成。证明了EDA和苯膦酰二氯反应生成PN-EDA,产物的分子结构合成成功。

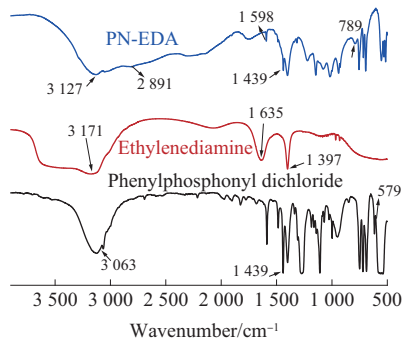


图3 EDA、苯膦酰二氯、和PN-EDA的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of EDA, phenylphosphonic dichloride and PN-EDA

2.2 PN-EDA的NMR表征

PN-EDA的¹H-NMR图如图4所示,化学位移 δ 为2.53处的质子峰对应溶剂为DMSO。 δ 为1.52对应图中数字2标记处—NH上氢原子的质子峰, δ 为2.76、2.91处对应图中结构上数字3的标记的—CH₂上氢原子的质子峰, δ 为3.69处为图中数字4处—NH₂上氢原子的质子峰, δ 为7.24、7.31、7.26对应图中结构上数字1标记的苯环的邻、间、对位氢的质子峰。与目标产物的结构式相符合,¹H-NMR谱图进一步证明了PN-EDA的制备成功。

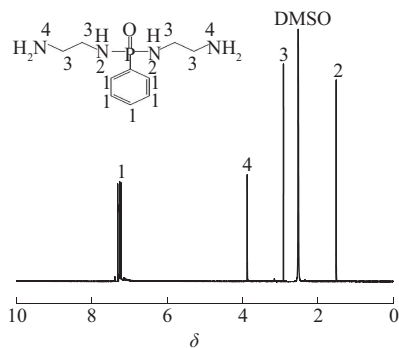


图4 PN-EDA的¹H-NMR谱图

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of PN-EDA

2.3 PN-EDA的质谱表征

PN-EDA的质谱图如图5所示。表2为不同碎片对应的质荷比(m/z)。 m/z 为242.07符合PN-EDA

的整体分子结构,质荷比为180.97符合PN-EDA的阴离子结构,质荷比为362.15表示[M+2A⁺],其中M表示PN-EDA的整体分子结构,A表示PN-EDA的阴离子。质谱分析得到的结果也与PN-EDA的理论相对分子量一致。

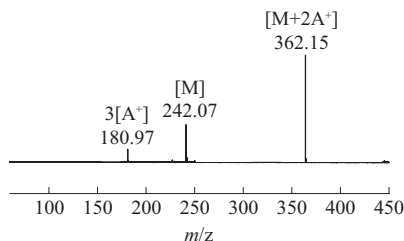


图5 PN-EDA的质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of PN-EDA

表2 不同碎片对应的质荷比

Tab. 2 Mass-to-charge ratios corresponding to different fragments

Item	M	A ⁺	M+2A ⁺
Mass-to-charge ratio	242.07	180.97	362.15
Molecular formula	C ₁₀ H ₁₉ N ₄ OP	C ₂ H ₈ N ₂	C ₁₄ H ₃₅ N ₈ OP

2.4 PN-EDA/EP复合材料的热重分析

图6为PN-EDA/EP复合材料的TG曲线,TG参数见表3。在5%失重时,EP-0材料的分解温度高达316.8 $^{\circ}\text{C}$,而EP-2和EP-4材料的分解温度分别为285.6 $^{\circ}\text{C}$ 和219.4 $^{\circ}\text{C}$,分解温度显著降低,通过EP-0、

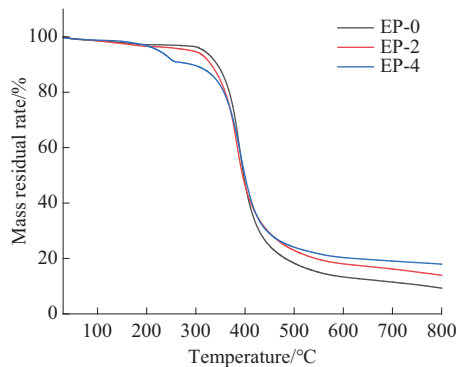


图6 PN-EDA及EP复合材料的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PN-EDA and EP composites

表3 PN-EDA及EP复合材料在空气下的TG参数

Tab. 3 TG parameters of PN-EDA and EP composites under air atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{700\text{ }^{\circ}\text{C}}/\%$
EP-0	316.8	11.7
EP-2	285.6	15.8
EP-4	219.4	19.0

Notes: $T_{5\%}$ refers to the temperature at which the mass loss of the sample reaches 5% during thermogravimetric analysis; $R_{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$ denotes the char yield of the sample at 700 $^{\circ}\text{C}$, namely the percentage of residual carbon mass relative to the initial mass of the sample.

EP-2与EP-4材料相比可以看出,随着PN-EDA的含量逐渐增多,材料的残炭率也逐步增加;在700℃时,EP-0材料的残炭率仅为11.7%,而EP-2和EP-4材料的残炭率分别提高至15.8%和19.0%。这是因为PN-EDA/EP复合材料分子结构中的P—N和P=O会优先分解,这些物质促进聚合物脱水成炭,增强了EP复合材料的炭层,因此残炭率增加。

这是因为PN-EDA/EP是一种磷-氮协同阻燃剂,其分子结构中含有P—C、P=O等含磷键和C—N等含氮键。在燃烧过程中,含磷键会优先分解,生成磷酸、偏磷酸和聚偏磷酸等强酸性物质,这些物质促进聚合物脱水成炭,使炭层的稳定性和强度增加,从而发挥凝聚相阻燃作用,延缓燃烧。并且在高温下,含磷键会分解释放 $\text{PO}\cdot$ 、 HPO 和 $\text{HPO}_2\cdot$ 等自由基,这些含磷自由基可以高效捕获并淬灭气相中的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot$ 自由基,通过终止这些活性自由基,EP的燃烧会被抑制或中断。此外,可燃气体和氧气浓度被稀释,含氮键C—N受热分解产生氮气、氨气等不可燃气体,来增强气相阻燃,进一步抑制燃烧。因此,PN-EDA/EP通过磷-氮协同作用(凝聚相成炭、气相自由基淬灭和稀释效应)显著提高聚合物的残炭率和阻燃性能。

2.5 PN-EDA/EP阻燃体系的阻燃性能分析

PN-EDA/EP阻燃复合材料的LOI值和垂直燃烧等级见表4。EP-0材料进行固化之后,LOI值为20.1%。在添加PN-EDA之后,EP的LOI值随着PN-EDA的增加而逐渐增加,EP-1、EP-2、EP-3和EP-4材料分别达到了24.0%、26.4%、27.3%和28.4%。这是因为PN-EDA中的N元素在高温下分解生成 NH_3 、 N_2 等不燃气体,稀释氧气和可燃气体浓度,造成LOI值逐渐增大。同时PN-EDA的存在促进了EP形成膨胀炭层,隔绝热量和氧气,也造成LOI值逐渐增大。同时随PN-EDA的添加,PN-EDA/EP阻燃等级升为V-0级,且在燃烧过程中无融滴现象,表明PN-EDA可以赋予EP良好的阻燃性能。

表4 EP复合材料垂直燃烧等级评定及LOI值

Tab. 4 Evaluation of vertical burning grade and LOI value of EP composites

Samples	P content/%	LOI/%	Vertical burning grade
EP-0	0.00	20.1	burn
EP-1	0.16	24.0	V-1
EP-2	0.32	26.4	V-1
EP-3	0.48	27.3	V-0
EP-4	0.64	28.4	V-0

2.6 PN-EDA/EP复合材料的锥形量热分析

锥形量热测试是评价材料燃烧行为的重要手段,图7a和图7b分别展示了EP-0材料和阻燃改性EP-4的热释放速率(HRR)及总热释放量(THR)随时间的变化曲线,表5汇总了锥形量热数据。

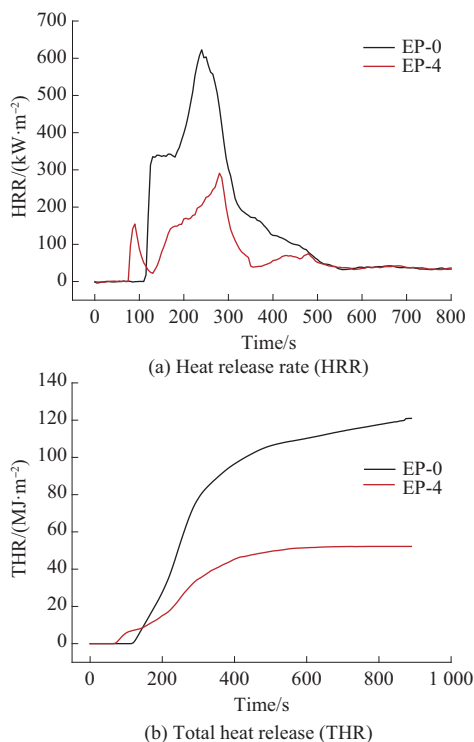


图7 EP-0和EP-4材料的热释放速率和总热释放量

Fig. 7 Heat release rate and total heat release of EP-0 and EP-4 composites

表5 PN-EDA/EP复合材料的锥形量热数据测试结果

Tab. 5 Cone calorimeter test results of PN-EDA/EP composites

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	FPI/(s·m ² ·kW ⁻¹)
EP-0	109	620	121	0.176
EP-4	73	286	52	0.255

Notes: TTI refers to the time required for a specimen to sustain sustained ignition under an applied heat flux; PHRR denotes the maximum value of the heat release rate during specimen combustion; THR means the cumulative total heat released per unit area of the specimen throughout the entire combustion process; FPI is defined as the ratio of time to ignition to peak heat release rate, which is used to characterize the fire safety level of materials.

从图7和表5可以看出,EP-0材料的热释放速率峰值(PHRR)为620 kW/m²,而EP-4材料的PHRR显著下降至286 kW/m²,降低了约53.9%。这表明PN-EDA的引入有效抑制了EP复合材料在燃烧过程中的热释放强度,降低了火焰传播的风险。EP-4材料的THR从121 MJ/m²降至52 MJ/m²,降幅达

57.0%,说明PN-EDA不仅延缓了燃烧进程,还显著减少了整体燃烧释放的热量。

由表5可以看出,EP-4材料的引燃时间TTI为73 s,相较于EP-0材料的109 s有所缩短,点燃时间的延迟主要是由于PN-EDA中膦菲基团与含氮杂环在受热初期的优先分解,释放出的 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$ 等含磷自由基进入气相后,通过捕获维持燃烧的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基,实现了气相活性中心的提前淬灭,从而在引燃阶段便有效抑制了火焰的形成。火焰性能指数FPI从 $0.176 \text{ s}\cdot\text{m}^2/\text{kW}$ 提升至 $0.255 \text{ s}\cdot\text{m}^2/\text{kW}$,FPI增加表示材料在火灾初期的“安全性提高”,更不容易被引燃,且引燃后火焰传播更慢。由于PN-EDA分解产生的多聚磷酸作为强效酸源,促使EP脱水成炭;同时含氮组分释放的惰性气体在熔融炭层内部鼓泡膨胀,使样品厚度增加,形成膨胀屏障,有效阻断了外部热辐射。

2.7 PN-EDA/EP的残炭表征

为了进一步探究PN-EDA在EP复合材料凝聚相的阻燃作用,对EP燃烧后残炭进行了SEM测试。不同样品残炭形貌如图8所示,EP-0材料燃烧后炭层表面较为粗糙且松散,这对于空气和热量的隔绝很差,对EP的阻燃是极为不利的。添加PN-EDA的EP复合材料燃烧后的残炭相较于未添加PN-EDA的EP炭层表面表现出了明显的膨胀现象,并且随着PN-EDA添加量的增加,膨胀现象会更为明显。表示炭层致密性较好,致密而完整的膨胀炭层能够有效地隔绝空气和热量,且阻止EP的进一步燃烧,起到了阻燃的效果。结果说明PN-EDA的加入对于EP复合材料凝聚相的阻燃是极为有利的,能够提高

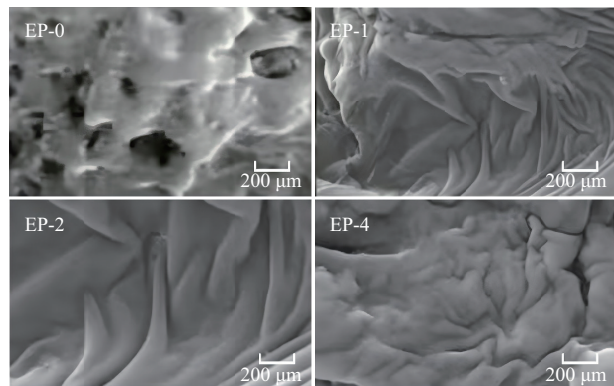


图8 EP-0、EP-1、EP-2、EP-4燃烧后的SEM图

Fig. 8 SEM images of EP-0, EP-1, EP-2 and EP-4 after combustion

EP复合材料的阻燃性能,有效地提升其阻燃效果。

2.8 PN-EDA/EP复合材料的力学性能

对EP进行改性的目的是在原有基础上增加其使用价值,而EP作为一种工程塑料,具有良好的力学性能,这是其使用价值的基础。因此,EP的阻燃改性应符合以下条件,应尽量保证其力学性能良好。使用不同比例的PN-EDA/EP阻燃复合材料样条,对其进行拉伸强度、弯曲模量和冲击强度测试,测试结果呈现于图9中。

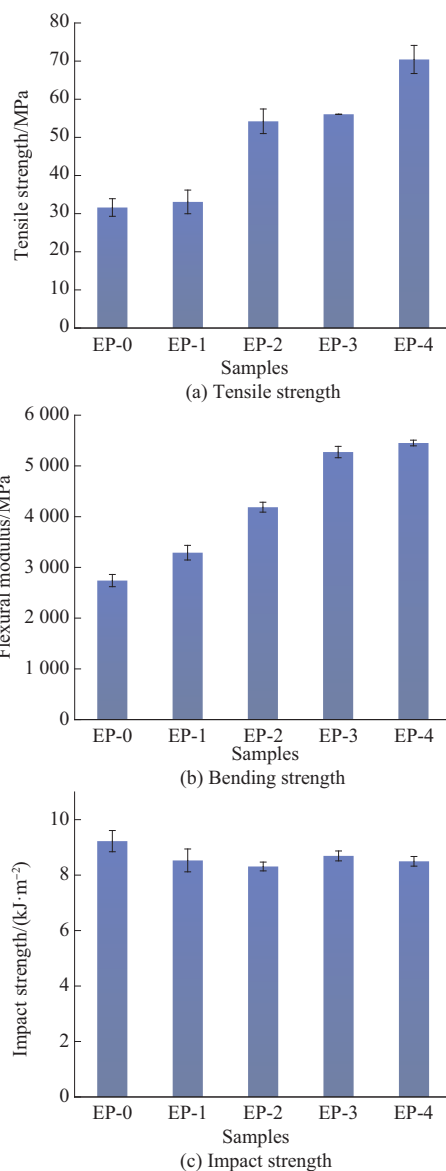


图9 不同配比的PN-EDA/EP复合材料力学性能分析

Fig. 9 Mechanical properties analysis of PN-EDA/EP composites with different ratios

如图9a所示,可以分析出随着PN-EDA添加量的增多,EP复合材料的拉伸强度也逐渐增强。EP-4材料为添加6份的PN-EDA组分(磷含量为0.64%),

其拉伸强度为 70.64 MPa,相对于 EP-0 材料的拉伸强度 31.209 MPa,提高了 39.427 MPa。这说明相较于未添加 PN-EDA 的 EP 复合材料(EP-0),其拉伸强度效果更好。这是因为,PN-EDA 可能作为辅助固化剂,与 DDM 协同提高 EP 的交联密度,从而增强力学性能。同时界面相容性改善,PN-EDA 的化学结构可能优化了树脂与固化剂的相容性,减少缺陷。从图 9b 可以看出,随着 PN-EDA 含量增加,EP 复合材料的弯曲强度也增加。EP-4 材料中 PN-EDA 质量份数为 6 份,弯曲模量为 5 408.59 MPa,相较于 EP-0 材料的弯曲强度 2 776.25 MPa,提高了 2 632.34 MPa。这是因为 PN-EDA 的固化协同效应,PN-EDA 与 DDM 共同参与 EP 的固化反应,形成更致密的三维交联网络,能显著提升材料刚性。尽管 DDM 用量减少(表 1),但 PN-EDA 的高反应活性可能弥补了交联点损失,甚至通过更高效的键合方式增强了刚性,如 π - π 堆积。从图 9c 可以看出,伴随着 PN-EDA 组分含量的增多,EP 复合材料的冲击强度基本没有发生变化。这是因为,PN-EDA 与 DDM 混合后,交联密度未发生变化,导致复合材料冲击性能相差不多。

综上所述,与未添加 PN-EDA 的 EP 相比,PN-EDA/EP 阻燃复合材料的力学性能略有提高。伴随着 PN-EDA 添加量的逐渐增多,阻燃体系的拉伸强度和弯曲强度均呈现出明显上升的趋势、而冲击强度基本不变。当磷含量为 0.64% 时,PN-EDA/EP 复合材料拉伸强度、弯曲模量和冲击强度分别达到 70.64 MPa、5 408.59 MPa 和 8.50 kJ/m²,力学性能在此时达到相对较好,适合应用于高强、高刚性场景。

3 结论

(1)采用 EDA 和苯膦酰二氯为原料,在二氯甲烷溶剂中反应,其结构经过 FTIR、¹HNMR、SEM 等多种分析手段的验证证明,成功制备了一种磷氮膨胀型阻燃剂 PN-EDA。

(2)将合成得到的阻燃 PN-EDA 加入 EP 中,再固化制备 PN-EDA/EP 阻燃体系,并研究了不同含量 PN-EDA 加入对 EP 热稳定性、阻燃性能及力学性能的影响。结果表明,随着 PN-EDA 添加量的增加,PN-EDA/EP 的 LOI 值会呈现出逐步上升的趋势。当磷含量为 0.64%,PN-EDA/EP 复合材料的 LOI 值达到 28.4%,相对于不加 PN-EDA 时的 20.1% 有明显上升,表明阻燃固化剂 PN-EDA 的添加提高

了 PN-EDA/EP 复合材料的阻燃性能。锥形量热测试进一步表明,EP-4 材料的 PHRR 从 EP-0 材料的 620 kW/m² 降至 286 kW/m²,降低了 53.9%; THR 从 121 MJ/m² 降至 52 MJ/m²,降低了 57.0%; FPI 从 0.176 s·m²/kW 提高至 0.255 s·m²/kW,说明 PN-EDA 显著抑制了燃烧过程中的热释放,提升了材料的火灾安全性。

(3)随 PN-EDA 所占比例增加,EP 材料的拉伸强度与弯曲强度呈明显上升趋势,EP 材料的冲击强度有所降低。综合分析,该阻燃体系内磷含量为 0.64% 时,EP 材料的拉伸强度、弯曲模量和冲击强度分别达 70.64 MPa、5 408.59 MPa 和 8.50 kJ/m²,此时力学性能最好,同时其 LOI 值为 28.4%,体系综合性能相对较好。

参考文献

- [1] YAO H M, XU X, CHEN Z P, et al. A review of epoxy vitrimer-based thermally conductive composites[J]. RSC Advances, 2025, 15 (45):37 908–37 925.
- [2] CHEN X, YU R C, YUAN X, et al. Toughening epoxy resins: Recent advances in network architectures and rheological behavior [J]. Polymer, 2025, 334. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128770.
- [3] QIU Y Y, LIANG B, LONG J P. Synthesis and application of novel imidazole-containing phosphorus - nitrogen flame retardants in epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2025, 60(38):18 136–18 151.
- [4] LIANG M Y, LIU X, LIU D, et al. A review of the curing rate and mechanical properties of epoxy resin on polymer matrix composites [J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31(11). DOI: 10.1007/s10965-024-04186-y.
- [5] ZHANG J Z, LIANG J M, LONG J P, et al. Synthesis of a novel DOPO-based ionic liquid flame retardant and its application in epoxy resin[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13(4): 1 844–1 856.
- [6] HAO J H, YANG K, WU J Y, et al. Overview of recent developments in composite epoxy resin in organic coating on steel (2020 – 2024)[J]. Materials, 2025, 18(7). DOI:10.3390/ma18071531.
- [7] ANWAR S, LI X G. A review of high-quality epoxy resins for corrosion-resistant applications[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2024, 21(2):461–480.
- [8] LIU Z J, WANG D, CHENG Q K, et al. Outstanding interlaminar strength of carbon fiber reinforced epoxy resin via graphene oxide chemical bridge bonding[J]. Applied Surface Science, 2024, 670. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.160658.
- [9] HOU B H, LAN T Y, YAO S, et al. Research progress on halogen-free flame retardant epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2025, 60(48):25 014–25 034.
- [10] ZHONG Q, WANG C, YE G F, et al. Bio-based, selenium/Schiff

- base-containing co-curing agent enables flame-retardant, smoke-suppressive and mechanically-strong epoxy resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523. DOI:10.1016/j.cej.2025.168756.
- [11] 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.
- [12] BAKHTIYARI S, TAGHI AKBARI L, JAMALI ASHTIANI M. An investigation on fire hazard and smoke toxicity of epoxy FRP composites[J]. *International Journal of Disaster Resilience in the Built Environment*, 2017, 8(3):230–237.
- [13] 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.
- [14] MENG B W, SONG M H, LIANG B, et al. Synthesis of a new flame retardant and performance study of flame retardant epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2025, 37(1):32–39.
- [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] XU Q B, ZHANG S C, SU Z X, et al. A novel 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-based reactive flame retardant for epoxy resin: Synthesis, properties, and comparison[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(8). DOI:10.1002/app.51688.
- [17] 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.
- [18] GUO J H, WEI T, HUAGN 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.
- [19] PENG Y L, ZHUO N, ZHANG C. Synthesis and characterization of a new phosphorus-containing curing agent PPDTA[C]//*Materials Science Forum*. 2019, 953:171–176.
- [20] LIU N, WANG H, XU B S, et al. Cross-linkable phosphorus/nitrogen-containing aromatic ethylenediamine endowing epoxy resin with excellent flame retardancy and mechanical properties [J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2022, 162. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107145.
- [21] DENG Z Y, SHI M X, LIANG Y, et al. Phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant (PNFR) towards epoxy resin with excellent flame retardancy and satisfactory mechanical strength: An insight into pyrolysis and flame retardant mechanism[J]. *Polymer Testing*, 2024, 131. DOI: 10.1016/j. polymertest-ing.2024.108352.