

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.001

DOPS/三嗪三酮阻燃剂改性环氧树脂的性能及阻燃机理

穆星宇¹, 骆茂丹¹, 马仕凯¹, 宝冬梅¹, 高成涛², 周国永¹, 张玉鹏¹

(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: 为有效降低环氧树脂(EP)燃烧过程中的热释放和烟释放水平,提高其阻燃性能,以香草醛(VA)、异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)为原料,设计并合成了一种含有DOPS/三嗪三酮结构的阻燃剂TGVD,并将其引入EP中制备EP/TGVD阻燃复合材料。通过极限氧指数(LOI)、UL 94垂直燃烧、锥形量热、热重(TG)分析和力学性能测试,评价EP/TGVD复合材料的阻燃性能、热稳定性和力学性能,并结合扫描电子显微镜、激光拉曼光谱及热重-红外联用技术深入探究其阻燃机理。测试结果表明,当TGVD质量分数为12%时,EP/TGVD的LOI值达到33.0%,且通过UL 94 V-0级测试,阻燃性能显著提升。相较于纯EP,EP/TGVD-12的热释放速率峰值、总热释放量和总烟生成量分别降低49.17%、36.79%和37.90%,说明TGVD可以有效抑制EP燃烧过程中的热量和有毒烟气释放;TGVD可有效促进EP成炭,TG分析中EP/TGVD-12在700℃时的残炭率由纯EP的19.06%提高至33.59%;与纯EP相比,其弯曲、拉伸和缺口冲击强度分别提高了22.86%、23.45%和41.58%。阻燃机理研究表明,TGVD在燃烧过程中可促进EP形成连续致密的膨胀炭层,发挥凝聚相阻燃作用;同时通过自由基猝灭和稀释作用,增强气相阻燃效果。综上,TGVD具有气相-凝聚相协同阻燃机理,同步优化了EP的阻燃性能和力学性能。本研究为磷杂菲/三嗪三酮协同阻燃剂的分子设计与实际应用提供了参考。

关键词: 环氧树脂;DOPS;三嗪三酮;阻燃机理;协同阻燃

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0001-12

Properties and flame-retardant mechanism of epoxy resin modified with a flame retardant containing phosphaphenanthrene/triazine-trione structure

MU Xingyu¹, LUO Maodan¹, MA Shikai¹, BAO Dongmei¹, GAO Chengtao², ZHOU Guoyong¹, ZHANG Yupeng¹

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

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

Abstract: To effectively reduce the heat release and smoke release of epoxy resin (EP) during combustion and improve its flame retardancy, a flame retardant containing DOPS/triazine-trione structure, TGVD, was designed and synthesized using vanillin (VA), triglycidyl isocyanurate (TGIC), and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide (DOPS) as raw materials. TGVD was then incorporated into EP to prepare EP/TGVD flame-retardant composites. The flame retardancy, thermal stability, and mechanical properties of the EP/TGVD composites were evaluated by limiting oxygen index (LOI), UL-94 vertical burning test, cone calorimeter test, thermogravimetric analysis, and mechanical testing. The flame-retardant mechanism was further investigated by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that when the mass fraction of TGVD was 12%, the LOI value of EP/TGVD reached 33.0%, and the composite passed the UL 94 V-0 rating, indicating a significant improvement in flame retardancy. Compared with neat EP, the peak heat release rate, total heat release, and total smoke production of EP/TGVD-12 decreased by 49.17%, 36.79%, and 37.90%, respectively, demonstrating that TGVD effectively suppresses heat release and smoke release during EP combustion. TGVD effectively

基金项目: 国家自然科学基金项目(52463006), 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: 2026-07-06

引用格式: 穆星宇, 骆茂丹, 马仕凯, 等. DOPS/三嗪三酮阻燃剂改性环氧树脂的性能及阻燃机理[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 1-12.

MU Xingyu, LUO Maodan, MA Shikai, et al. Properties and flame-retardant mechanism of epoxy resin modified with a flame retardant containing phosphaphenanthrene/triazine-trione structure[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 1-12.

promotes char formation of EP. In TG analysis, the char residue of EP/TGVD-12 at 700 °C increased from 19.06% for neat EP to 33.59%. Compared with neat EP, the flexural strength, tensile strength, and notched impact strength of EP/TGVD-12 increased by 22.86%, 23.45%, and 41.58%, respectively. The flame-retardant mechanism analysis shows that TGVD promotes the formation of a continuous and compact intumescent char layer during combustion, thereby exerting a condensed-phase flame-retardant effect. Meanwhile, radical quenching and dilution effects contribute to enhanced gas-phase flame retardancy. Overall, TGVD exhibits a synergistic flame retardant mechanism of gas phase and condensed pha, which simultaneously improves the flame retardancy and mechanical properties of EP. This work provides a reference for the molecular design and practical application of phosphaphenan-threne/triazine-trione synergistic flame retardants.

Keywords: epoxy resin ; DOPS ; triazine-trione ; flame-retardant mechanism ; synergistic flame retardancy

环氧树脂(EP)是应用最广泛的热固性树脂之一,综合性能优异,被广泛用于5G通信、电子电器、航空航天和轨道交通等领域^[1-3]。然而,EP固化物易燃,燃烧时释放大量热量,并伴随烟雾和有毒气体释放,对人类生命安全和居住环境存在潜在危险^[4]。并且,随着建筑和高端芯片领域对EP力学性能的要求不断提高,开发兼具阻燃、抑烟和高韧性的多功能阻燃EP体系势在必行^[5-6]。

磷杂菲类阻燃剂凭借绿色低毒、相容性好、含碳量高和阻燃性持久等优势,已广泛应用于EP的阻燃改性^[7-9]。其中,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是制备磷杂菲类阻燃剂的重要中间体,其分子中的P—H键具有较高的反应活性,可与C=C、C=N、醛基和环氧基等不饱和结构发生加成反应,衍生得到一系列DOPO衍生物阻燃剂。研究表明,单一的磷杂菲衍生物(特指DOPO衍生物)主要在气相发挥阻燃作用,凝聚相阻燃效果有限,阻燃效率不高^[10-11]。

为了增强磷杂菲阻燃剂的凝聚相阻燃作用,近年来研究人员通过引入S元素对DOPO进行结构优化,制备新型含S磷杂菲化合物9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)^[12]。DOPS与DOPO具有相似的化学结构和性质,同时有利于形成P/S协同阻燃效应^[13]。硫元素在热降解过程中形成的含硫酸性产物有利于促进基材脱水炭化;同时,DOPS分子中的P—H键具有更高的反应活性,为DOPS衍生物阻燃剂的设计合成提供反应位点^[14-16]。引入S元素后,虽然在一定程度上增强了凝聚相阻燃效果,但仍以气相阻燃为主^[17]。

三嗪三酮类化合物具有热稳定性优异、含氮量高的特点,热解可释放惰性不燃气体,兼具凝聚相成炭与气相阻燃双重作用,是构筑高效阻燃体系的理想刚性骨架^[18]。为了进一步提高阻燃效率,将三嗪三酮基团引入DOPS中,利用双基协同阻燃作用,

构建高效阻燃EP体系。本文选取异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)和香草醛(VA)为原料合成三嗪三酮类中间体TV,TGIC分子含稳定的三嗪三酮刚性环,可赋予EP体系优异的耐热性与结构稳定性,且多环氧活性位点便于与功能单体发生接枝改性,为阻燃分子构筑提供稳定骨架基础;VA作为木质素衍生的生物基单体,来源广泛,环境友好,其分子内含酚羟基、醛基与芳香刚性共轭结构,一方面可提升体系的热稳定性与成炭性能,另一方面其酚羟基可与TGIC分子中的环氧基团发生亲核开环反应,同时醛基为后续DOPS中P—H键加成提供关键反应位点。基于此,本研究先通过TGIC与VA发生亲核开环反应合成中间体TV,再利用TV分子中的醛基与DOPS中P—H键的加成反应,合成阻燃剂TGVD,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,制备TGVD含量不同的一系列EP/TGVD阻燃复合材料,通过对其性能及阻燃机理进行系统分析,揭示DOPS/三嗪三酮双基协同阻燃体系对EP综合性能的影响规律,阐明其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DOPS:实验室自制,制备方法参照文献[13];

TGIC、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;

四氢呋喃(THF):分析纯,重庆川东化工有限公司;

EP:E51,工业级,广州穗欣化工有限公司。

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(CCT)仪:VOUCH 6810,苏州阳屹沃尔奇公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTAFEG 250,美国FEI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有限公司;

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 样品制备

1.3.1 阻燃剂TGVD的合成

(1) TV的合成。将VA (4.7 g, 0.031 mol)和去离

子水(25 mL)加入装有冷凝回流装置的 50 mL 三颈烧瓶中,在 60 °C下搅拌至体系呈透明状态,随后加入 TGIC (3 g, 0.01 mol)和NaOH (0.6 g, 0.015 mol),并升温至 75 °C在N₂气氛下反应 3.5 h。反应结束后,趁热抽滤分离黄褐色析出物,并在 80 °C下用去离子水洗涤 2 次。对反应体系进行过滤后,将所得固体试样于 80 °C真空干燥 8 h,经自然冷却、充分研磨细化后,获得白色粉末状中间体TV。

(2) TGVD的合成。将DOPS (6.96 g, 0.03 mol)和TV (6.78 g, 0.01 mol)加入配有冷凝回流装置的 100 mL 三颈烧瓶中,以 THF (45 mL)为溶剂,在N₂保护下升温至 70 °C回流反应 24 h。反应完成后,旋蒸除去溶剂,将获得的粗产物溶解于二氯甲烷溶剂中;在持续搅拌条件下,将该溶液缓慢滴入石油醚中,促使目标产物全部析出。滴加完毕后,搅拌 30 min,抽滤,将滤饼于 60 °C真空干燥 5 h,最终制得纯化后的TGVD,具体合成路线见图 1。

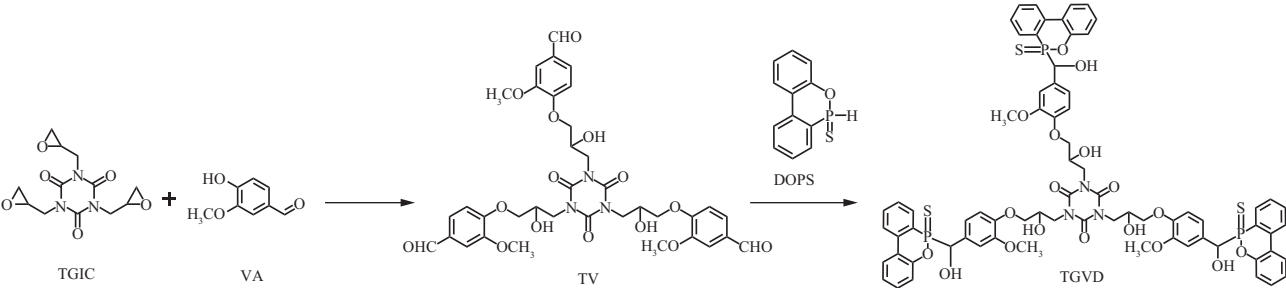


图1 TGVD的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of TGVD

1.3.2 复合材料EP/TGVD的制备

按照表1的配方制备EP及EP/TGVD样条。首先,称取适量EP于250 mL烧杯中,边加热边搅拌,升温至 140 °C;再向体系中加入TGVD,持续搅拌,直至体系呈透明均一状态;随后,降温至 90 °C,加入固化剂DDM,待DDM完全溶解后,将混合物迅速转移至真空干燥箱中;经脱气处理后,将混合物注入聚四氟乙烯模具中,先在室温下预固化 30 min,再依次于 100 °C固化 2 h、150 °C固化 3 h;最后,自然冷

却至室温,脱模后得到阻燃EP样条。样条的制备流程如图2所示。

表1 EP和EP/TGVD各组分的质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component of EP and EP/TGVD

Samples	%				
	EP	DDM	TGVD	P	S
EP	79.9	20.1	0	0	0
EP/TGVD-4	76.7	19.3	4.0	0.26	0.26
EP/TGVD-8	73.1	18.9	8.0	0.51	0.53
EP/TGVD-12	70.3	17.7	12.0	0.77	0.80

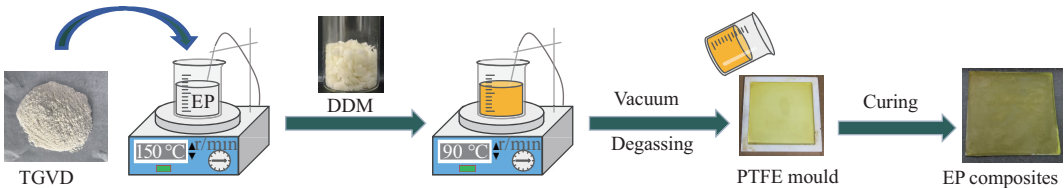


图2 样条的制备流程

Fig. 2 Preparation process of samples

1.4 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(^{31}P -NMR)分析:以氘代二甲基亚砜为溶剂,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,采样频率30 Hz,质量精度 2×10^{-6} ,分辨率45 000。

垂直燃烧测试:参照UL 94-2023标准进行,每组5个样条,样条规格为125 mm $\times$ 13.0 mm $\times$ 3.0 mm。

LOI测试:依据GB/T 2406.2-2009标准进行,样条规格为80 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3.0 mm。

CCT测试:按照ISO 5660-1:2002标准进行,热流密度为35 kW/m^2 ,样条规格为100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 3 mm,每组2个样条。

TG-FTIR分析:样品质量20 mg, N_2 气氛,气体流速50 mL/min,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至700 $^\circ\text{C}$, FTIR扫描范围4 000~450 cm^{-1} ,累计扫描4次。

SEM测试:测试前对样品喷金(时间45 s,电流10 mA),在3 kV的加速电压下,观察样品的形貌。

Raman测试:激发波长633 nm,扫描范围800~2 000 cm^{-1} 。

力学性能测试:拉伸强度测试按GB/T 1040.2-2006进行,拉伸速率50 mm/min,样条规格为150

mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm;弯曲强度测试按GB/T 9341-2008进行,弯曲速率2 mm/min,样条规格为80 mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm;缺口冲击强度测试按GB/T 1843-2008进行,样条规格为80 mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm, V型缺口深度为(2.0 $\pm$ 0.2) mm,缺口底部半径为(0.25 $\pm$ 0.05) mm。

2 结果与讨论

2.1 TGVD的组成与结构

采用FTIR、 ^1H -NMR、 ^{31}P -NMR和HR-MS对目标产物TGVD进行结构表征,结果如图3所示。如图3a所示,原料TGIC在1 690 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于三嗪三酮环上羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动,910 cm^{-1} 的特征吸收峰为环氧基团的特征信号。相较于TGIC,中间体TV的环氧特征峰强度明显减弱,同时在3 400 cm^{-1} 处出现醇羟基($-\text{OH}$)的宽吸收峰,证明TGIC分子中的环氧基团与VA发生亲核开环反应。与中间体TV相比,目标产物TGVD的谱图于1 116、761 cm^{-1} 分别出现 $\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$ 与 $\text{P}=\text{S}$ 的特征吸收信号,证实DOPS结构单元成功接入TGVD分子骨架。在图3b的 ^1H -NMR谱图中, $\delta=3.17$ 为 $-\text{OCH}_3$ 中氢的特征峰, $\delta=5.11$ 处的峰归属于 $-\text{OH}$ 中的氢, $\delta=7.11\sim 8.06$ 的特征峰对应苯环上的氢。在图3c的 ^{31}P -NMR谱图中,DOPS在 $\delta=55.89$ 处的磷特征峰在TGVD谱图中消失,同时TGVD在 $\delta=83.40$ 处

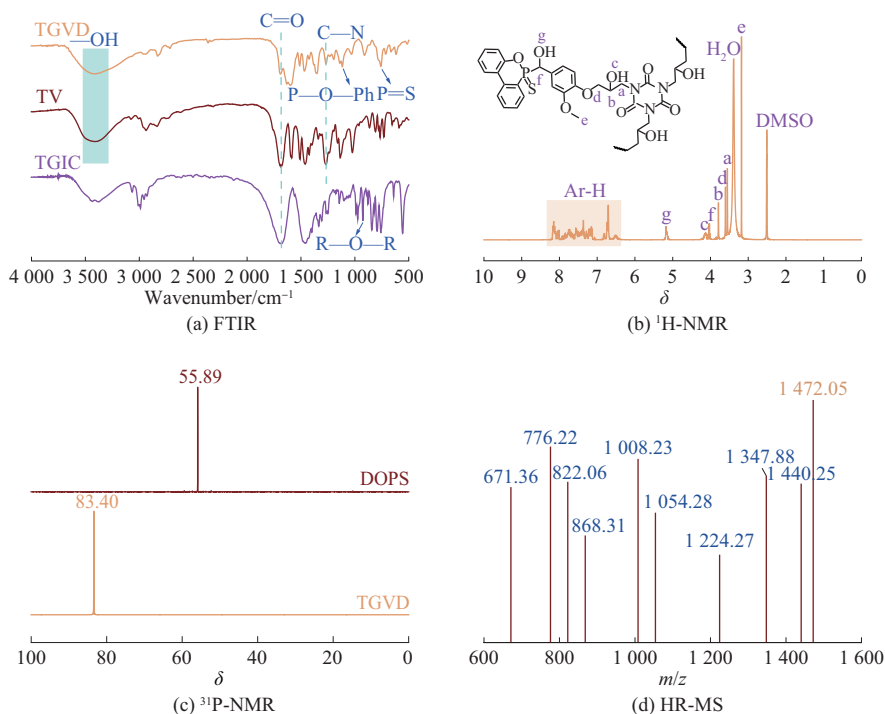


图3 TGVD的结构表征

Fig. 3 Structural characterization spectra of TGVD

出现新的单一特征峰,说明TGVD已成功合成。在图3 d的HR-MS谱图中,TGVD的钠加合离子峰 $[M+Na]^+$ 实测质荷比(m/z)为1 472.05,与TGVD的理论相对分子质量1 449.27计算所得加合离子 $[M+Na]^+$ m/z (1 472.26)整数部分一致。结合上述 ^1H -NMR、 ^{31}P -NMR谱图分析结果,可进一步佐证产物为目标分子TGVD。

2.2 EP/TGVD的热稳定性

为分析TGVD引入EP后复合材料的热稳定性,对样品在 N_2 气氛下进行热重(TG)分析,相关曲线和主要热降解参数分别见图4和表2。如图4所示,纯EP及其复合材料EP/TGVD(TGED质量分数分别为4%、8%、12%)的热降解过程均只出现一个失重阶段。纯EP质量损失5%、10%、50%的温度($T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$)和最大质量损失速率温度(T_{max})分别为373.1、381.9、406.5℃和390.8℃,随着TGVD添

加量升高,EP/TGVD的 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_{max} 均逐渐降低,该现象归因于阻燃剂TGVD分子中P—O—C键的键能较低、受热易断裂,其自身热稳定性低于基材EP,会优先发生热分解^[19]。此外,与纯EP相比,EP/TGVD的最大热降解速率(R_{max})明显降低,且随TGVD添加量增大而逐渐下降,说明TGVD在一定程度上抑制了EP的热降解。纯EP在700℃时的残炭率仅为19.06%,而加入TGVD后,复合材料的残炭率显著提高;当TGVD质量分数为12%时,残炭率达到33.59%,表明TGVD能够促进EP在热降解过程中交联成炭^[20]。这主要归因于TGVD的引入可有效改善EP的热降解行为,降低其热降解速率,同时促进其形成连续、致密的炭层。该炭层可有效阻隔外界热量与氧气向基体内部传递,同时抑制内部可燃热解挥发物向外扩散,延缓基体热分解进程,进而发挥良好的凝聚相阻燃作用。

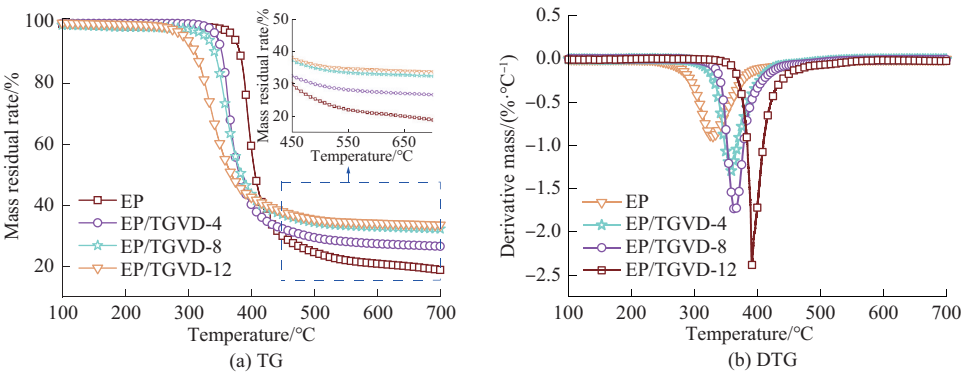


图4 EP和EP/TGVD的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of EP and EP/TGVD

表2 EP和EP/TGVD在氮气气氛下的热降解参数

Tab. 2 Thermal degradation parameters of EP and EP/TGVD under nitrogen atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{10\%}/^{\circ}C$	$T_{50\%}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	$R_{max}/(\% \cdot ^{\circ}C^{-1})$	Char residue at 700 $^{\circ}C/\%$
EP	373.1	381.9	406.5	390.8	2.41	19.06
EP/TGVD-4	347.4	354.0	381.8	364.0	1.75	27.16
EP/TGVD-8	333.1	343.5	381.7	358.7	1.29	33.05
EP/TGVD-12	296.1	311.5	369.0	328.0	0.89	33.59

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

2.3 EP/TGVD的阻燃性能

采用LOI和垂直燃烧测试对样品的阻燃性能进行评价,结果如图5所示。纯EP的LOI值为24.4%,且无阻燃等级。与纯EP相比,随着TGVD添加量增大,EP/TGVD复合材料的LOI值逐渐升高;当TGVD质量分数为12%时,LOI值由24.4%提高至33.0%,同时通过UL 94 V-0级测试,表明阻燃剂TGVD可以赋予材料良好的阻燃性能。此外,值得

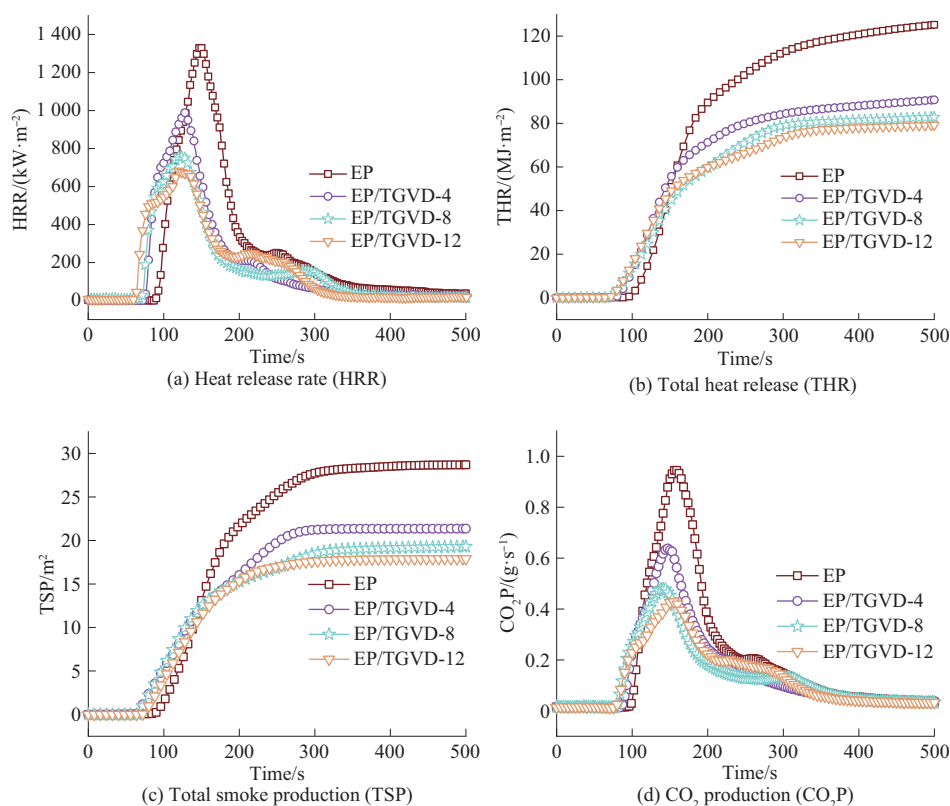
注意的是,在所有EP/TGVD样品的垂直燃烧测试中,均未出现滴落现象。

CCT是评价材料燃烧行为的重要方法^[1],图6为EP和EP/TGVD的热及烟/ CO_2 释放参数随时间的变化曲线,EP与EP/TGVD的燃烧特征参数见表3。点燃时间(TTI)常用于测定材料的可燃性^[3]。与纯EP相比,EP/TGVD的TTI值均有所降低,这可能与阻燃剂TGVD对EP基材的催化降解作用有关,该结果



图5 EP和EP/TGVD的垂直燃烧测试过程及LOI测试结果

Fig. 5 Vertical burning testing process and LOI test results for EP and EP/TGVD

图6 EP和EP/TGVD的热及烟/CO₂释放参数随时间的变化曲线Fig. 6 Evolution of heat release and smoke/CO₂ production of neat EP and EP/TGVD composites versus time

与TG中 $T_{5\%}$ 下降的变化规律一致。随着TGVD添加量增加,EP/TGVD复合材料的热释放速率峰值

(pk-HRR)和总热释放量(THR)均逐渐降低,其中EP/TGVD-12较纯EP分别下降49.17%和36.79%,表明

表3 EP与EP/TGVD的燃烧特征参数

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

Samples	TTI/s	pk-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	pk-SPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²	av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	CY/%
EP	81	1 332.78	132.94	0.31	28.81	28.92	3.84
EP/TGVD-4	72	1 005.30	99.07	0.21	21.66	30.70	9.86
EP/TGVD-8	64	758.19	88.91	0.20	20.24	23.62	12.43
EP/TGVD-12	63	677.40	84.03	0.19	17.89	23.01	13.33

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

TGVD能够有效抑制EP燃烧过程中的热释放,从而提升材料的阻燃性能^[16-18]。

火灾过程中产生的烟气是导致火场人员窒息死亡的主要因素,因此材料燃烧过程的总烟生成量(TSP)与生烟速率峰值(pk-SPR)是评价火灾危险程度的重要指标^[5-6]。纯EP的TSP值高达28.81 m²,说明其燃烧时会生成大量有毒烟气。而EP/TGVD的TSP值低于纯EP,且随着TGVD添加量增大而逐渐降低,EP/TGVD-12的TSP值较纯EP降低了37.90%。EP/TGVD的pk-SPR值也呈现出相同变化规律。纯EP的pk-SPR值为0.31 m²/s,EP/TGVD-12的pk-SPR值为0.19 m²/s。由上述数据结果可见,当TGVD质量分数为12%时,对EP的抑烟效果最好。与纯EP相比,EP/TGVD的CO₂生成量(CO₂P)随TGVD添加量增加而降低,这可能是因为部分聚合物碎片未能完全氧化,导致CO₂生成量减少。平均有效燃烧热(av-EHC)是评估材料热解气相可燃产物燃烧剧烈程度的重要特征参数^[9]。由表3中数据可知,EP/TGVD-12的av-EHC相比纯EP降低了20.44%。其主要原因可能是EP/TGVD燃烧过程中释放PO·、PO₂·等含磷自由基,能捕获体系中的H·、HO·等活性自由基,有效阻断燃烧链式反应,降低了气相可燃性挥发物的燃烧强度,从而在气相发挥阻燃作用^[17]。

2.4 阻燃机理分析

2.4.1 凝聚相阻燃作用

为分析TGVD在凝聚相中的阻燃作用,对CCT测试后的残炭形貌进行分析,结果见图7。从数码照片可见,纯EP燃烧后残炭量极少,底部铝箔已经烧穿;加入TGVD后,复合材料均形成了较明显的膨胀炭层,且残炭量随添加量增加而增大。EP/TGVD-12的炭层膨胀明显,高度可达2.6 cm,炭层外表面更加致密。结合残炭率升高的结果可知,TGVD可促进EP成炭,提升体系凝聚相阻燃能力。

由SEM图可见,纯EP燃烧后形成的残炭结构

疏松,炭层表面分布大量裂纹和孔洞。加入TGVD后,残炭表面缺陷明显减少,结构更加趋于完整。当TGVD质量分数为4%时,炭层表面孔洞数量减少;当TGVD添加量提升至质量分数为8%时,炭层致密度进一步提高,表面出现局部泡孔结构,这可能是由于燃烧过程中挥发性小分子气体逸出引发的炭层膨胀。当TGVD质量分数达到12%时,残炭表面平整致密,孔洞缺陷明显减少,说明该体系形成的炭层具备优异的屏障阻隔能力,可有效隔绝热量交换与可燃性气体传输。综上所述,TGVD可促进EP燃烧形成结构连续且致密的膨胀炭层,通过凝聚相阻燃,提升材料的阻燃性能^[12-13]。

采用Raman表征CCT测试后的残炭试样,通过残炭石墨化程度分析,进一步阐明TGVD的凝聚相阻燃机理。在炭层结构中,D峰对应无序石墨结构的碳原子振动,G峰对应规整石墨结构的碳原子振动^[21]。D峰与G峰的强度比值(I_D/I_G)是评价残炭石墨化程度与炭层致密性的核心参数, I_D/I_G 越低,代表残炭的石墨化程度和热稳定性越高^[22]。由图8可知,纯EP残炭的 I_D/I_G 值为3.16。引入阻燃剂TGVD后,EP/TGVD体系残炭的 I_D/I_G 值显著降低,且随TGVD添加量增加呈持续下降趋势,说明炭层的石墨化程度不断提升。其中,EP/TGVD-12体系的 I_D/I_G 值最低,仅为2.78,相较于纯EP降幅达12.03%,表明TGVD有助于促进EP基材在燃烧过程中形成更为规整、致密的石墨化炭层,显著优化残炭的微观结构,提升残炭的热稳定性。

2.4.2 气相阻燃作用

为阐明TGVD改性EP的气相阻燃机制,采用TG-FTIR对纯EP和EP/TGVD-12的热解挥发产物进行表征,结果见图9。三维谱图显示,纯EP热解释放大量可燃挥发物,最大热解吸光度达0.16,而EP/TGVD-12最大吸光度仅0.06,说明TGVD可有效抑制可燃挥发物的生成与释放。图9c、图9d中各

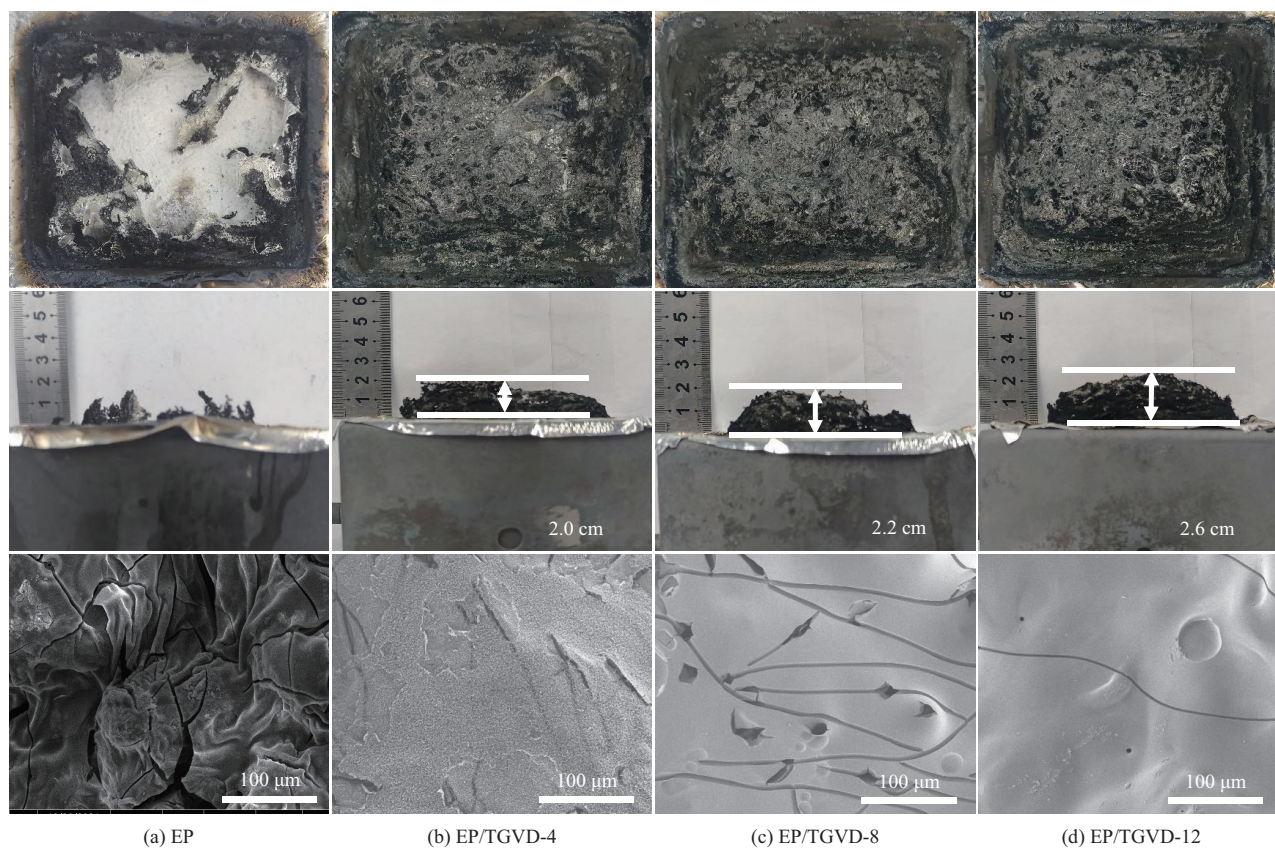


图7 CCT测试后EP和EP/TGVD残炭的数字照片及外表面扫描电镜图片

Fig. 7 Digital photographs and surface SEM images of char residues from EP and EP/TGVD after CCT test

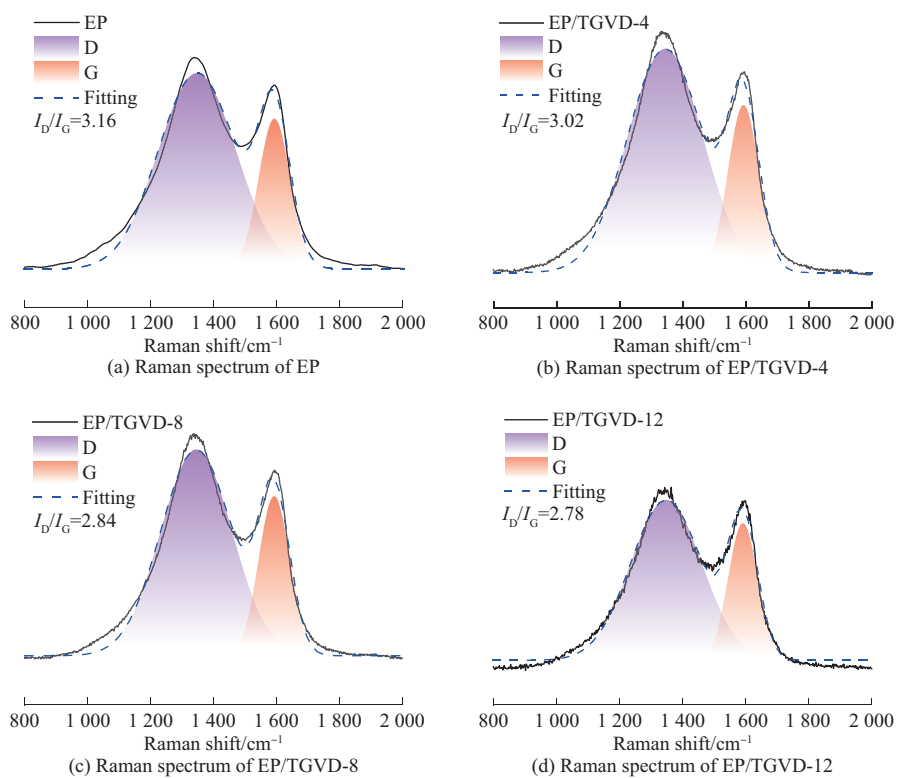


图8 EP与EP/TGVD燃烧后残炭的Raman光谱

Fig. 8 Raman spectra of char residues from EP and EP/TGVD after combustion

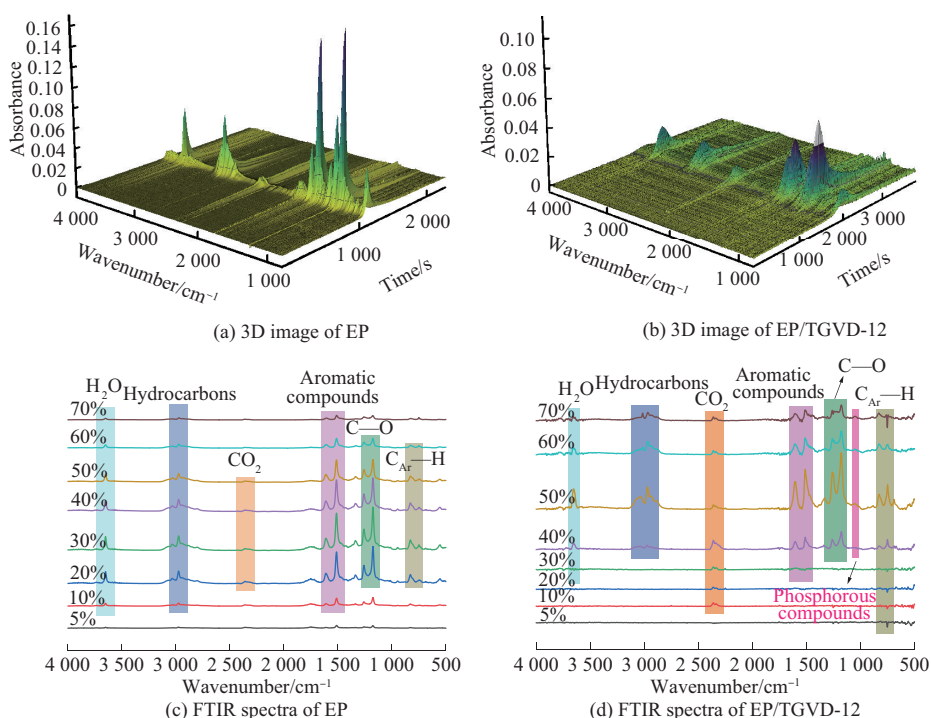


图9 EP和EP/TGVD-12的TG-FTIR三维谱图与不同质量损失阶段气相产物的FTIR谱图

Fig. 9 Three-dimensional TG-FTIR spectra of EP and EP/TGVD-12 and FTIR spectra of gaseous products at different mass-loss stages

曲线分别对应样品质量损失 5%~70% 时的气相产物红外谱图,用于对比分析两种体系在不同热失重阶段热解产物的种类与浓度变化。二维谱图归属结果表明,3 656、3 086~2 912、2 400~2 300 cm^{-1} 及 1 624~1 422 cm^{-1} 处的吸收峰,分别对应热解产物中的 H_2O 、烃类可燃小分子、 CO_2 与芳香类挥发物,1 300~1 050、900~700 cm^{-1} 处的吸收峰则依次归属于 C—O 含氧可燃挥发物与芳环 C—H 键的伸缩振动。EP/TGVD-12 在 1 410~1 290 cm^{-1} 未检测到 SO_2 特征信号,表明 TGVD 中的硫元素几乎不发生气相挥发,主要留在凝聚相参与成炭。同时,EP/TGVD-12 在 1 050 cm^{-1} 出现纯 EP 不具备的含磷特征峰,表明 TGVD 热解产生含磷自由基,可有效捕获燃烧体系中的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 活性自由基,终止燃烧链式反应,实现气相阻燃。此外,EP/TGVD-12 热解产生的 H_2O 与 CO_2 释放量更高,可稀释可燃气体并降低氧浓度,与自由基淬灭作用形成协同阻燃效应。

2.4.3 阻燃机理分析

如图 10 所示,EP/TGVD 复合材料可通过气相-凝聚相协同阻燃机制发挥阻燃作用。TGVD 在气相受热分解产生 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$ 等含磷自由基,通过淬灭 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 自由基,进而中断燃烧链式反应^[23];同时,

TGVD 分子结构中的三嗪三酮基团热解释放不燃性气体,稀释可燃性挥发物的浓度,从而降低燃烧反应强度。在凝聚相中,TGVD 中的 DOPS 结构单元热解生成多聚磷酸、硫酸等强酸性物质,能够促进 EP 基材脱水交联、加速炭层生成;而三嗪三酮结构可进一步提升炭层的膨胀性和结构稳定性,最终形成连续、致密且稳定的膨胀炭层,可有效阻隔外界热量、氧气与内部可燃性挥发物的传递,抑制基材热解与燃烧蔓延,实现气相与凝聚相协同阻燃。

2.5 EP/TGVD 材料的力学性能

通过力学性能测试,得到纯 EP 和 EP/TGVD 复合材料的相关数据,结果见图 11。随着 TGVD 添加量增加,EP/TGVD 材料的力学性能逐渐提高。EP/TGVD-12 的弯曲、拉伸和缺口冲击强度分别达到 139.42 MPa、73.22 MPa 和 7.15 kJ/m^2 ,较纯 EP 分别提高 22.86%、23.45% 和 41.58%。由图 11c、图 11d 可知,EP/TGVD 的弯曲应力-应变曲线整体向高应力方向移动,进一步说明 TGVD 有助于增强 EP 的弯曲强度。同时,适量 TGVD 的加入可提高材料的断裂伸长率,EP/TGVD-4 和 EP/TGVD-8 的断裂伸长率分别为 6.68% 和 5.97%,均高于纯 EP (5.00%);当 TGVD 质量分数增至 12% 时,断裂伸长率为 5.20%,仍略高于纯 EP。上述结果表明,TGVD 在提高材料

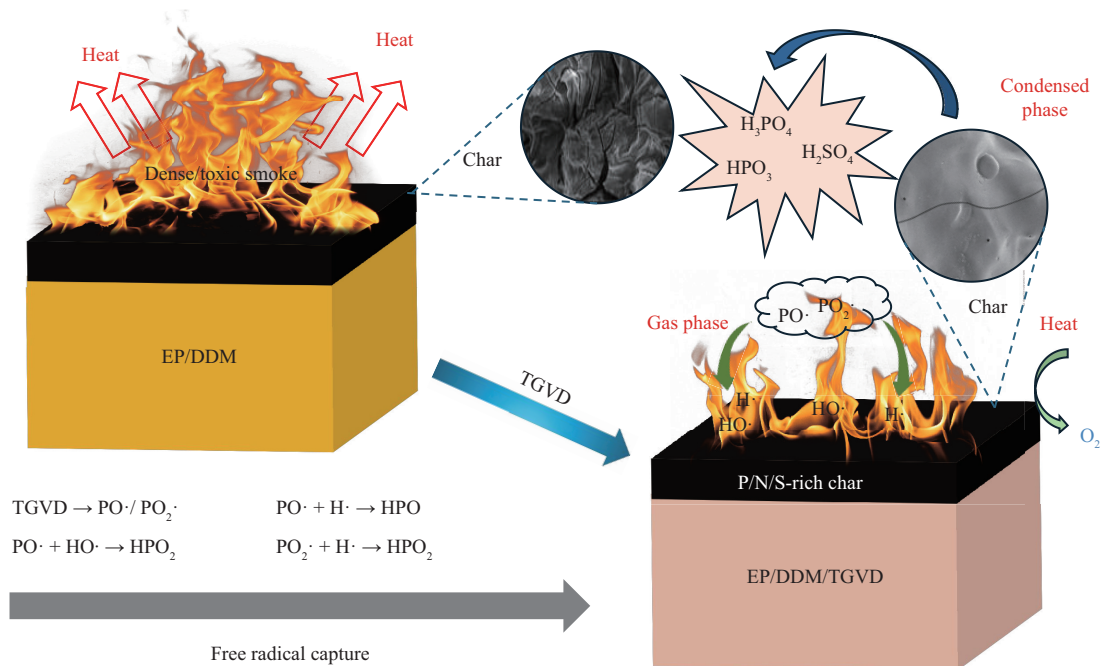


图 10 EP/TGVD的阻燃机理图

Fig. 10 Flame retardant mechanism diagram of EP/TGVD

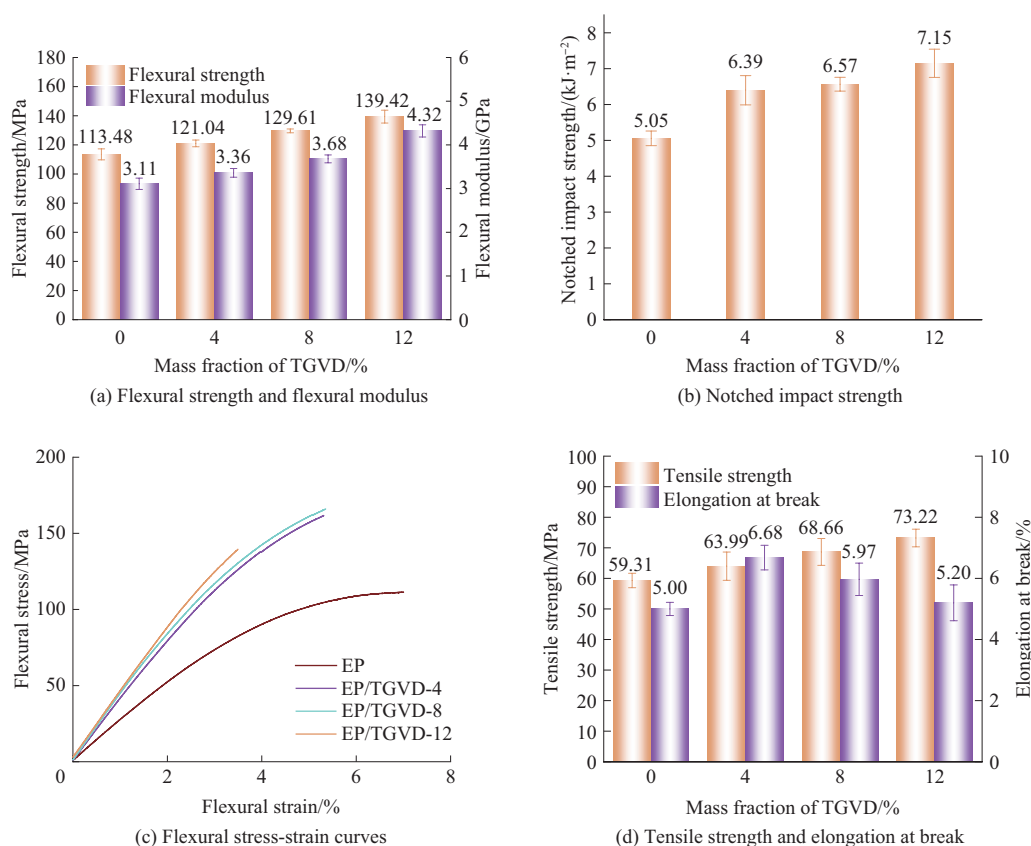


图 11 EP和EP/TGVD的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of EP and EP/TGVD composites

强度的同时,对EP的韧性也具有一定改善作用。TGVD对EP力学性能的改善可能与其分子结构有关。一方面,TGVD分子中的苯环、三嗪三酮和磷杂

菲等刚性结构单元可有效增强EP固化网络的骨架强度,提高材料的弯曲、拉伸性能;另一方面,分子中保留的香草醛刚性结构单元以及环氧开环生成

的活性羟基可能有助于改善TGVD与EP基材之间的界面相容性,在外力作用下应力能够更有效地传递和分散,从而提高复合材料的冲击强度^[5-6]。

3 结论

(1)以VA、TGIC和DOPS为原料,成功合成了阻燃剂TGVD,并将其应用于EP阻燃改性。FTIR、NMR和HR-MS表征结果证实了TGVD已成功合成。

(2)TGVD的引入可实现EP阻燃、力学性能的同时提升。当TGVD质量分数为12%时,EP/TGVD-12的LOI值由纯EP的24.4%提高至33.0%,并达到UL 94 V-0级,其pk-HRR、THR和TSP值较纯EP分别降低49.17%、36.79%和37.90%,TG分析中700℃残炭率提高至33.59%;与纯EP相比,其弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度分别提升22.86%、23.45%和41.58%。

(3)TGVD在EP中发挥气相-凝聚相协同阻燃作用。TGVD可在凝聚相促进EP形成生成结构连续、致密且热稳定性好的膨胀炭层,有效阻隔外部热量和氧气进入基材内部,同时抑制内部可燃性挥发物向外扩散;在气相中,TGVD通过自由基猝灭和气体稀释,发挥气相阻燃作用。

(4)TGVD在提高EP阻燃性能的同时保持了良好的力学性能,为开发兼具高阻燃性能和力学性能 of 无卤阻燃EP材料提供了一种有效途径。

参考文献

- [1] 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.
- [2] YUAN Y, LIN W L, XIAO Y, et al. Flame-retardant epoxy thermosets derived from renewable resources: Research development and future perspectives[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 195:29–40.
- [3] LIU Q Y, WANG D H, LI Z K, et al. Recent developments in the flame-retardant system of epoxy resin[J]. *Materials*, 2020, 13(9). DOI:10.3390/ma13092145.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] QI Y Z, BAO D M, MA S K, et al. Increase of bridge length by ingenious grafting of ester chains, imparting epoxy resins superb thermal, smoke suppression, gas-phase flame retardancy, and mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500. DOI:10.1016/j.cej.2024.157356.
- [7] YANG Y X, WANG D Y, JIAN R K, et al. Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: A review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 175. DOI:10.1016/j.porgcoat.2022.107316.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] JIAO D L, ZHAO H J, SIMA H F, 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.cej.2024.149910.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] YU Y, CHEN J L, DING A X, et al. Synthesis of a novel P/N-triazine-containing ring flame retardant and its application in epoxy resin[J]. *Polymers*, 2024, 16(7). DOI: 10.3390/polym16070871.
- [19] 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.
- [20] 许松江, 许志彦, 侯泽明, 等. 环氧树脂/DOPS衍生物复合材料的阻燃性能及热降解行为[J]. *材料导报*, 2023, 37(22):255–261.
- XU Songjiang, XU Zhiyan, HOU Zeming, et al. Flame retardant and thermal degradation behaviors of epoxy/DOPS derivative composites[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(22):255–261.
- [21] SONG X, LV H B, SHI M M, et al. Calcium gluconate-based flame retardant towards simultaneously high-efficiency fire safety and mechanical enhancement for epoxy resin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.130409.
- [22] WANG J S, WANG J, YANG S, et al. Development of single-component epoxy resin with superb thermal stability, flame retardancy, smoke suppression, and latency via Cu-based phosphorus/imidazole-containing complex[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 228. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110906.
- [23] 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.