

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.023

# HPDPO 和 HPDOPO 阻燃环氧树脂的性能比较

梅凤策,赵君静,田冲,隋昆,于青,韩玉玺,王忠卫

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东青岛 266590)

**摘要:**以二苯基氧化膦或9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和4-羟基苯甲醛和苯胺为原料,制备了[(4-羟基苯基)(苯氨基)甲基]二苯基氧化膦(HPDPO)和9,10-二氢-10-( $\alpha$ -苯胺基-4-羟基苄基)-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(HPDOPO)两种含磷化合物。将两种化合物用作阻燃剂和共固化剂,与固化剂4,4'-二氨基二苯砜一起制备阻燃环氧树脂(EP)。结果表明,添加两种阻燃剂都能够提高EP的阻燃性,其中HPDPO阻燃EP的阻燃效率更高,且HPDPO的添加对EP热稳定性的影响较小。相比于纯EP,样品EP-2(HPDPO阻燃EP,磷质量分数为0.5%)的最大质量损失速率温度( $T_{\max}$ )降低了14.9℃,极限氧指数(LOI)为29.7%,垂直燃烧等级达到UL94 V-0级;样品EP-7(HPDOPO阻燃EP,磷质量分数为0.7%)的 $T_{\max}$ 降低了33.9℃,LOI为30.7%,垂直燃烧等级达到UL94 V-0级。阻燃机理分析表明,两种阻燃剂主要通过气相机理发挥阻燃作用。

**关键词:**阻燃剂;环氧树脂;9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物;二苯基氧化膦

**中图分类号:** TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0123-07

## Properties Comparison of HPDPO and HPDOPO Flame Retardant Epoxy Resins

Mei Fengce, Zhao Junjing, Tian Chong, Sui Kun, Yu Qing, Han Yuxi, Wang Zhongwei

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Two phosphorus-containing flame retardants, [(4-hydroxyphenyl)(phenylamino) methyl] diphenylphosphine oxide (HPDPO) and 9,10-dihydro-10-( $\alpha$ -anilino-4-hydroxybenzyl)-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (HPDOPO) were synthesized by the aniline, 4-hydroxybenzaldehyde and reaction of diphenylphosphine oxide or 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide. Target compounds were used as flame retardant and co-curing agent to cure epoxy (EP) resins together with curing agent 4,4'-diaminodiphenylsulfone. The results show that the introduction of both flame retardants can improve the flame retardancy of EP, the HPDPO exhibits higher flame retardant efficiency, and the addition of HPDOPO has little effect on the thermal stability of EP. Compared to pure EP, the temperature at maximum mass loss rate ( $T_{\max}$ ) of EP-2 (HPDPO flame retardant EP with 0.5% of phosphorus mass fraction) is reduced by 14.9℃. The limiting oxygen index (LOI) and the vertical combustion grade of EP-2 are 29.7% and UL94 V-0 grade respectively. While the  $T_{\max}$  of EP-7 (HPDOPO flame retardant EP with 0.7% of phosphorus mass fraction) is reduced by 33.9℃. The vertical combustion grade of EP-7 passes UL94 V-0 grade and the LOI is 30.7%. The flame retardant mechanism indicates that the two flame retardants mainly perform flame retardants effect in the gas phase.

**Keywords:** flame retardant; epoxy resin; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; diphenylphosphine oxide

环氧树脂(EP)作为一种热固性树脂,具有优异的力学性能、粘结性、耐腐蚀性及绝缘性等<sup>[1-2]</sup>,可用于表面涂料、复合材料、航空航天和电气绝缘材料等领域<sup>[3-5]</sup>。但易燃、不自熄的缺点极大地限制了EP

在各个领域的应用<sup>[6]</sup>。基于此,研究人员开展了大量工作,结果表明,添加阻燃剂是提高EP阻燃性的有效方法。卤系阻燃剂具有优异的阻燃性能,是广泛使用的一类阻燃剂。但其燃烧时释放出二苯并呋

**基金项目:** 山东省自然科学基金项目(ZR2020LFG002, ZR2020QB023),青岛西海岸新区自主创新重大专项(2019-18),青岛富斯林化工科技有限公司研发基金(FSL-RF2019)

**通信作者:** 王忠卫,教授,博士,主要从事功能高分子材料改性、有机磷阻燃剂、光引发剂研究等开发及应用工作

**收稿日期:** 2021-09-28

**引用格式:** 梅凤策,赵君静,田冲,等. HPDPO 和 HPDOPO 阻燃改性环氧树脂的性能比较[J]. 工程塑料应用,2021,49(12): 123-129.

Mei Fengce, Zhao Junjing, Tian Chong, et al. Comparison of properties of flame retardant epoxy resins modified by HPDPO and HPDOPO[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 123-129.

喃等有毒有害气体,损害环境和人类健康<sup>[7-9]</sup>。因此,开发和应用无卤阻燃剂成为一种发展趋势<sup>[10]</sup>。

近年来,磷系阻燃剂由于无卤环保的特性引起了研究人员的广泛关注。在诸多磷系阻燃剂中,9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)具有高反应性及高阻燃效率等优良性能且已成功实现商业化应用<sup>[11-12]</sup>。但是DOPO使用中仍存在问题,如:加入DOPO后会引致EP分解温度降低<sup>[7]</sup>。这主要是由于DOPO中的磷杂菲环不稳定,易与酸、碱发生开环反应,影响EP的热稳定性和耐吸水等性能<sup>[13-14]</sup>。为了克服这些问题,研究人员对DOPO进行了衍生化研究,其中,含有两个及两个以上—OH, —NH<sub>2</sub>或—NH—活性基团的化合物能够在EP固化过程中同时起到阻燃剂和固化剂的作用,可提高EP的热稳定性<sup>[13]</sup>。Liu Dongyue等<sup>[15]</sup>合成了双羟基的DOPO衍生物,当磷质量分数为0.22%时,固化后的改性EP具有高达192.9℃的玻璃化转变温度(*T<sub>g</sub>*),极限氧指数(LOI)达到40.0%,通过UL94 V-0级。Yan Yanan等<sup>[16]</sup>以三聚氰胺和DOPO为原料,合成了带有三个氨基的DOPO衍生物,作为反应型阻燃剂改性EP,获得了预期的阻燃性和热稳定性。虽然在很多研究中DOPO衍生物表现出优异的性能,但是多数DOPO衍生物制备工艺复杂、成本高,因此需要开发更适宜的阻燃剂。

二苯基氧化膦(DPO)结构类似于DOPO,但不含磷杂菲环,在不同溶剂条件下较为稳定。此外,DPO中的磷含量高于DOPO,若作为阻燃剂使用则可减少用量<sup>[17]</sup>。基于此,笔者所在课题组前期对比研究了DPO和DOPO在EP阻燃改性中的性能。结果表明,DPO改性EP表现出更好的热稳定性、阻燃性等<sup>[7,13,18]</sup>。为了进一步提高EP的阻燃效率,笔者制备了一种DPO衍生物[(4-羟基苯基)(苯氨基)甲基]二苯基氧化膦(HPDPO),并合成了以DOPO为基体的同类衍生物9,10-二氢-10-( $\alpha$ -苯胺基-4-羟基苄基)-9-氧-10-磷杂菲-10氧化物(HPDOPO),将二者用作双酚A型EP的阻燃剂和共固化剂,制备了不同磷含量的阻燃EP,分析了两种阻燃剂对EP热稳定性的影响,研究了阻燃EP的阻燃性能和两种阻燃剂的阻燃机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

4,4'-二氨基二苯砜(DDS):纯度97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲醇:纯度99%,青岛正业化学试剂有限公司;

对甲苯磺酸:纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

4-羟基苯甲醛:纯度99%,青岛精科仪器试剂有限公司;

苯胺:纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

双酚A型环氧树脂:E-44,镇江丹宝树脂有限公司;

DPO, DOPO:工业级,青岛富斯林化工科技有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 380型,美国赛默飞世尔科技公司;

核磁共振(NMR)波谱仪:Bruker Avance III HD型,德国布鲁克公司;

高分辨质谱(MS)仪:Mircomass Q-TOF micro型,上海沃特世科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler Toledo DSC-1型,瑞士梅特勒-托利多公司;

热失重(TG)分析仪:Mettler Toledo TGA/1600LF型,瑞士梅特勒-托利多公司;

动态力学分析(DMA)仪:Mettler Toledo DMA 1型,瑞士梅特勒-托利多公司;

极限氧指数(LOI)仪:BG-5207型,苏州本高仪器有限公司;

垂直燃烧仪:BG5210型,苏州本高仪器有限公司;

锥形量热(CCT)仪:iCone<sup>2+</sup>型,英国FTT公司;

FTIR仪:VERTEX 70型,德国布鲁克公司。

### 1.3 HPDPO及HPDOPO的合成

HPDPO和HPDOPO的合成路线如图1所示。

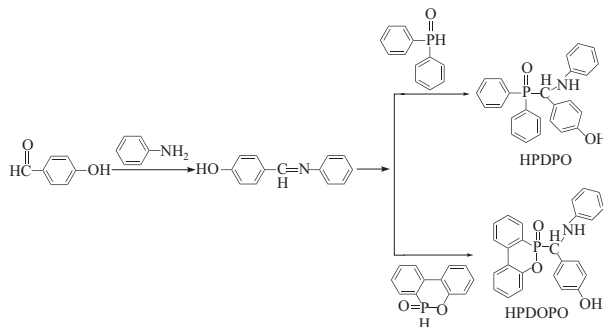


图1 HPDPO和HPDOPO的合成路线

制备HPDPO的具体步骤如下:

(1) 取250 mL三口烧瓶,先加入24.42 g 4-羟

基苯甲醛,然后加入 120 mL 甲醇作为溶剂,搅拌至固体完全溶解。将 18.63 g 苯胺溶于 50 mL 甲醇中,缓慢滴加至烧瓶中,在室温下保持反应 8 h。反应结束后,抽滤得到固体沉淀,用甲醇洗涤三次后放入烘箱,在 70℃干燥 5 h,最后得到中间体(黄色粉末,产率 84.76%)。

(2) 取 500 mL 三口烧瓶,加入 29.56 g 中间体和 100 mL 甲醇,然后分别加入 30.31 g DPO 和 1.18 g 对甲苯磺酸,在室温下保持反应 6 h。反应结束后,抽滤得到固体沉淀,用甲醇洗涤三次后放入烘箱,在 70℃干燥 5 h,得到最终产物 HPDPO (白色粉末,产率 83.1%)。

制备 HPDOPO 时除将步骤(2)中的 30.31 g DPO 换成 32.41 g DOPO 外,其余合成方法及步骤与 HPDPO 相同,最后得到产物 HPDOPO (白色粉末,产率 78.4%)。

#### 1.4 阻燃 EP 的制备

阻燃 EP 的配方见表 1。将一定量的 EP 倒入带有机械搅拌的 250 mL 烧杯中,油浴加热至 120℃后,将阻燃剂加入烧杯中,继续加热至 200℃,搅拌至混合物澄清透明。然后称取一定量的 DDS 加入混合液中,搅拌至完全混合均匀。最后取出预热过的聚四氟乙烯模具,趁热将混合物倒入模具中。将模具置于烘箱中,先在 120℃条件下固化 2 h,然后升温至 150℃固化 2 h。

表 1 阻燃 EP 的配方

| 样品<br>编号 | EP/<br>g | DDS/<br>g | HPDPO/<br>g | HPDOPO/<br>g | 磷质量<br>分数/% |
|----------|----------|-----------|-------------|--------------|-------------|
| EP-0     | 50       | 14.28     | -           | -            | 0           |
| EP-1     | 50       | 13.49     | 2.56        | -            | 0.3         |
| EP-2     | 50       | 12.93     | 4.35        | -            | 0.5         |
| EP-3     | 50       | 12.36     | 6.20        | -            | 0.7         |
| EP-4     | 50       | 11.63     | 8.16        | -            | 0.9         |
| EP-5     | 50       | 13.48     | -           | 2.65         | 0.3         |
| EP-6     | 50       | 12.93     | -           | 4.51         | 0.5         |
| EP-7     | 50       | 12.35     | -           | 6.44         | 0.7         |
| EP-8     | 50       | 11.75     | -           | 8.45         | 0.9         |

#### 1.5 性能测试与表征

FTIR 测试:以 KBr 为背景,采用压片法进行测量,扫描次数为 32 次,扫描波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

MS 测试:采用电喷雾电离方式进行测试,电子能量为 70 eV。

$^1\text{H}$  NMR 测试:将样品溶解在氘代二甲基亚砜 DMSO 中,浓度为 5 mg/0.5 mL,测试频率为 400 MHz。

TG 测试:取 5 mg 样品置于坩埚中,设置升温速率为 10℃/min,氮气流速为 50 mL/min,测试温度范围为 100~600℃。

动态力学分析(DMA)测试:使用双悬臂扭摆模式在空气气氛下进行测试,样品尺寸为 35 mm×7 mm×2 mm。设置升温速率为 3℃/min,测试温度范围为 50~250℃。

LOI 测试:按照 ISO 4589-2017 测试,试样尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm。

垂直燃烧性能测试:按照 ASTM D3801-2010 测试,试样尺寸为 150 mm×13 mm×3 mm。

CCT 测试:按照 ISO 5660-1-2015 在空气中测试,外部热流为 50 kW/m<sup>2</sup>,试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm,样品与锥形加热器之间的距离为 25 mm。

TG-FTIR 联用测试:将瑞士梅特勒-托利多公司的 Mettler Toledo TGA/1600LF 型 TG 分析仪与德国布鲁克公司的 VERTEX 70 型 FTIR 仪联用, TG 和 FTIR 之间传输线的温度设置为 200℃,在氮气气氛中,以 10℃/min 的加热速率和 100 mL/min 的流速将样品从室温加热到 700℃,每 40 s 收集一次 FTIR 光谱,持续 70 min,以比较不同样品的谱带强度。

## 2 结果与讨论

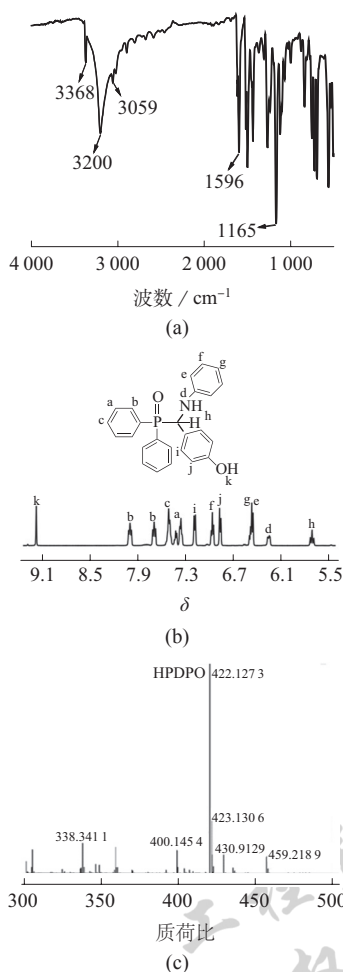
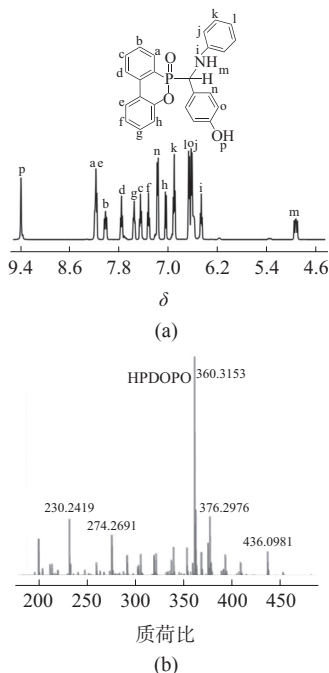
### 2.1 结构分析

通过 FTIR,  $^1\text{H}$  NMR 和 MS 对 HPDPO 的化学结构进行表征,结果如图 2 所示。

从图 2a 可以看出,在 3368  $\text{cm}^{-1}$  处观察到—OH 的吸收峰;3200  $\text{cm}^{-1}$  处存在—NH 的吸收峰;3059  $\text{cm}^{-1}$  和 1596  $\text{cm}^{-1}$  对应的是苯环的伸缩振动吸收峰;1165  $\text{cm}^{-1}$  处对应的是 P=O 的伸缩振动吸收峰。从图 2b 可以看出,化学位移  $\delta=9.18$  处的单峰是—OH 引起的; $\delta=5.72$  处的三重峰则是与磷原子连接的甲基的质子峰; $\delta=6.48\sim 8.00$  处表示芳环上的氢的化学位移; $\delta=6.27$  处的多重峰代表的是—NH 的质子峰。HPDPO 的理论质荷比为 399.14,图 2c 中质荷比为 422.1273,两者相吻合。上述结果表明所得样品为目标产物 HPDPO。

由于 HPDPO 与 HPDOPO 具有相似的 FTIR 特征峰,因此选择  $^1\text{H}$  NMR 和 MS 对 HPDOPO 进行结构确认,结果如图 3 所示。

从图 3a 可以看出,化学位移  $\delta=9.40$  处的单峰归属于—OH; $\delta=6.61\sim 8.10$  处的信号峰对应苯环

a—FTIR 谱图; b—<sup>1</sup>H NMR 谱图; c—MS 谱图图2 HPDOPO 的 FTIR, <sup>1</sup>H NMR 和 MS 谱图a—<sup>1</sup>H NMR 谱图; b—MS 谱图图3 HPDOPO 的 <sup>1</sup>H NMR 和 MS 谱图

上的氢质子峰;  $\delta=6.48$  处的多重峰表示  $\text{—NH—}$ ;  $\delta=4.95$  处的信号峰对应与磷原子连接的  $\text{—CH—}$ 。HPDOPO 的理论质荷比为 413.12, 图 3b 中的质荷比 436.0981, 两者相吻合。上述结果表明所得物质为目标产物 HPDOPO。

## 2.2 热性能测试

通过 DMA 仪研究了阻燃 EP 的  $T_g$ , 所得结果见表 2。从表 2 可看出, EP-0 的  $T_g$  为 144℃, 随着磷质量分数的增加, HPDOPO 阻燃 EP 的  $T_g$  总体呈下降趋势, 与 EP-0 的  $T_g$  相比, EP-1, EP-2, EP-3 和 EP-4 的  $T_g$  分别下降了 8.7, 11.5, 10.9℃ 和 18.1℃,  $T_g$  的降低可能是由于阻燃剂的加入引起 EP 体系交联密度下降所致<sup>[11]</sup>。随着磷质量分数的增加, HPDOPO 阻燃 EP 的  $T_g$  呈下降趋势, 与 EP-0 的  $T_g$  相比, EP-5, EP-6 和 EP-7 的  $T_g$  增大, 分别上升了 7.7, 6.4℃ 和 2.4℃, 可能是由于 HPDOPO 中的刚性基团提高了体系的结构刚度, 弥补了交联密度降低引起的  $T_g$  下降<sup>[19]</sup>。而相比 EP-0 的  $T_g$ , EP-8 的  $T_g$  下降, 可能是由于添加 HPDOPO 引起体系交联密度下降的作用大于结构刚度提高的作用所致。

表2 阻燃 EP 的热稳定性数据

| 样品编号 | $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | 600℃残炭率/% | $T_g/^{\circ}\text{C}$ |
|------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------|------------------------|
| EP-0 | 415.9                       | 395.5                       | 388.3                      | 19.1      | 144.0                  |
| EP-1 | 403.7                       | 367.7                       | 358.3                      | 21.2      | 135.3                  |
| EP-2 | 401.0                       | 364.3                       | 352.3                      | 21.2      | 132.5                  |
| EP-3 | 398.0                       | 361.3                       | 351.3                      | 23.4      | 133.1                  |
| EP-4 | 395.7                       | 356.7                       | 343.0                      | 23.8      | 125.9                  |
| EP-5 | 392.3                       | 360.3                       | 350.0                      | 23.3      | 151.7                  |
| EP-6 | 385.3                       | 352.3                       | 343.0                      | 23.8      | 150.4                  |
| EP-7 | 382.0                       | 349.7                       | 340.0                      | 24.5      | 146.4                  |
| EP-8 | 377.7                       | 346.7                       | 336.7                      | 25.9      | 141.2                  |

注:  $T_{5\%}$  为质量损失 5% 时的温度,  $T_{10\%}$  为质量损失 10% 时的温度,  $T_{\max}$  为最大质量损失速率时的温度。

采用 TG 分析仪对阻燃 EP 进行分析, 结果如图 4 和图 5 所示, 相应数据见表 2。

由图 4、图 5 和表 2 可知, 相比纯 EP, EP-2 质量损失 5% 时的温度 ( $T_{5\%}$ )、质量损失 10% 时的温度 ( $T_{10\%}$ ) 和最大质量损失速率时的温度 ( $T_{\max}$ ) 分别降低了 36.0, 31.2, 14.9℃, 而 EP-7 分别降低了 48.3, 45.8, 33.9℃。添加阻燃剂后, 阻燃 EP 的  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  和  $T_{\max}$  均减小, 并随着阻燃剂含量的增加, 逐渐减小。说明阻燃剂的加入降低了 EP 的热稳定性。其原因是阻燃剂中的  $\text{P—C}$  和  $\text{P—O—C}$  键的稳定性较差, 阻燃剂的提前分解加速了 EP 基体的分解。值得注意的是, 磷含量相同时, HPDOPO 阻燃 EP 的热稳定性高于 HPDOPO 阻燃 EP。造成这一差异的

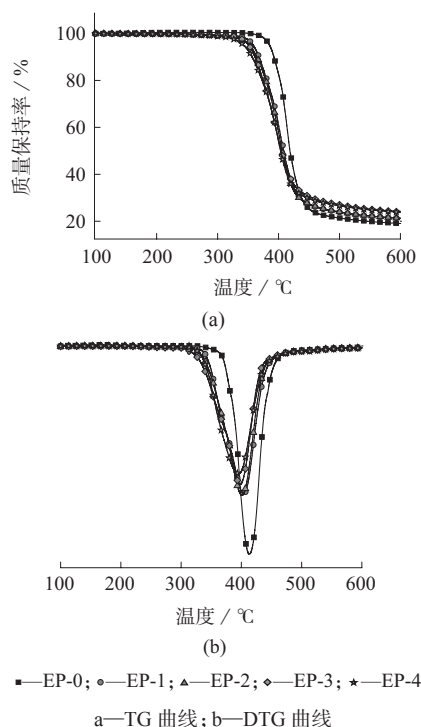


图4 HPDPO 阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线

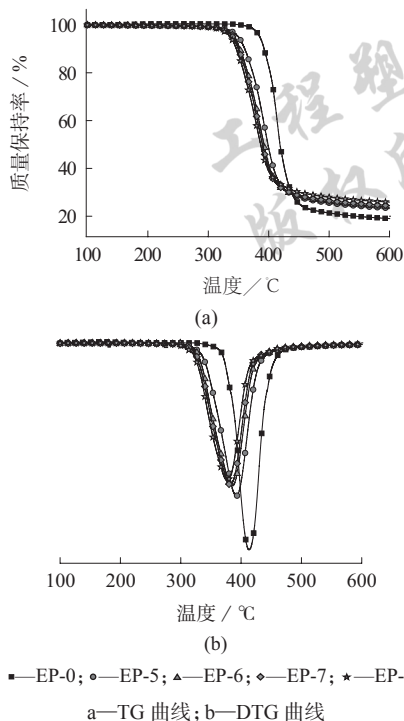


图5 HPDOPO 阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线

原因可能是 HPDPO 中的 P—C 键比 HPDOPO 中的 P—O—C 键更稳定。在 600℃ 时,纯 EP 的残炭率为 19.1%,而添加两种阻燃剂后,阻燃 EP 的残炭率均得到提高。表明两种阻燃剂的添加虽然使得 EP 提前分解,但都能提高 EP 的残炭率,起到一定保护基体的作用。

## 2.3 燃烧性能测试

阻燃 EP 的 LOI 和垂直燃烧性能见表 3。

表3 阻燃 EP 的 LOI 和垂直燃烧性能

| 样品<br>编号 | LOI/<br>% | 垂直燃烧性能        |         |
|----------|-----------|---------------|---------|
|          |           | $(t_1+t_2)/s$ | UL94 等级 |
| EP-0     | 23.7      | -             | 无       |
| EP-1     | 27.4      | 14.65         | V-1     |
| EP-2     | 29.7      | 6.75          | V-0     |
| EP-3     | 30.9      | 6.51          | V-0     |
| EP-4     | 31.4      | 3.07          | V-0     |
| EP-5     | 26.6      | 26.42         | V-1     |
| EP-6     | 29.2      | 10.18         | V-1     |
| EP-7     | 30.7      | 9.05          | V-0     |
| EP-8     | 31.0      | 4.76          | V-0     |

注:  $t_1$  表示第一次点燃后熄灭的时间,  $t_2$  表示第二次点燃后熄灭的时间。

从表 3 可以看出, EP-0 的 LOI 为 23.7%, 与纯 EP 相比, 添加 HPDPO 或 HPDOPO 后, 阻燃 EP 的 LOI 均得到提升。此外, 在相同磷含量下, HPDPO 阻燃 EP 的 LOI 较 HPDOPO 阻燃 EP 更高。表明 HPDPO 和 HPDOPO 均是阻燃 EP 的有效阻燃剂, 但 HPDPO 的效果更优。这一结论通过第一次点燃后熄灭的时间 ( $t_1$ ) 和第二次点燃后熄灭的时间 ( $t_2$ ) 进一步得到验证。当磷质量分数为 0.5% 时, EP-2 达到 UL94 V-0 级, 而 EP-6 仅达到 UL94 V-1 级, 当磷质量分数为 0.7% 时, 才能达到 UL94 V-0 级。综合以上分析, HPDPO 是一种比 HPDOPO 更有效的 EP 阻燃剂。

## 2.4 锥形量热分析

为了能够更有效地研究两种阻燃剂的阻燃机理, 选取 EP-0, EP-4 和 EP-8 进行 CCT 测试, 研究阻燃 EP 的燃烧行为, 所得数据见表 4。

表4 固化 EP 的 CCT 数据

| 样品<br>编号 | TTI/<br>s | p-HRR/<br>(kW·m <sup>-2</sup> ) | av-EHC/<br>(MJ·kg <sup>-2</sup> ) | THR/<br>(MJ·m <sup>-2</sup> ) | TSP/<br>m <sup>2</sup> | 600℃<br>残炭率/% |
|----------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------|
| EP-0     | 31        | 1068                            | 25                                | 76                            | 28.4                   | 1.8           |
| EP-4     | 41        | 752                             | 21                                | 64                            | 28.1                   | 4.9           |
| EP-8     | 25        | 744                             | 19                                | 52                            | 23.4                   | 8.0           |

注: TTI 为点燃时间, p-HRR 为热释放速率峰值, av-EHC 为平均有效燃烧热, THR 为热释放总量, TSP 为生烟总量。

与 EP-0 相比, EP-4 的 TTI 延长了 10 s, 但 EP-8 的 TTI 缩短了 6 s。这可归因于 HPDOPO 中 P—O—C 键的不稳定性。EP-4 和 EP-8 的 p-HRR 和 THR 均较 EP-0 有明显降低, 表明两种阻燃剂的引入都能降低 EP 的 p-HRR。结合 TG 分析结果, 可以认为 p-HRR 降低的原因是阻燃剂的提前分解对 EP 基体产生了保护作用。阻燃剂的引入同样可以降低 EP-4 和 EP-8 的 av-EHC, 表明两种阻燃剂的

加入降低了燃烧过程中的火焰强度,EP基体的不完全燃烧增加<sup>[20-21]</sup>。这一变化可能是由于苯氧自由基和 $\text{PO}\cdot$ 的释放引起的,它们能猝灭 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot$ <sup>[22]</sup>,阻断燃烧过程中链反应的进行,从而在气相中起到阻燃作用<sup>[12,23]</sup>。此外,相比于EP-0,EP-8的TSP降低了17.6%,表明HPDPO的引入可以抑制燃烧过程中产生的烟雾,而HPDPO则不能。在600℃时,EP-0的残炭率为1.8%,而EP-4和EP-8的残炭率分别增加了3.1%和6.2%,残炭的增加说明两种阻燃剂发挥了微弱的固相阻燃作用<sup>[24]</sup>。

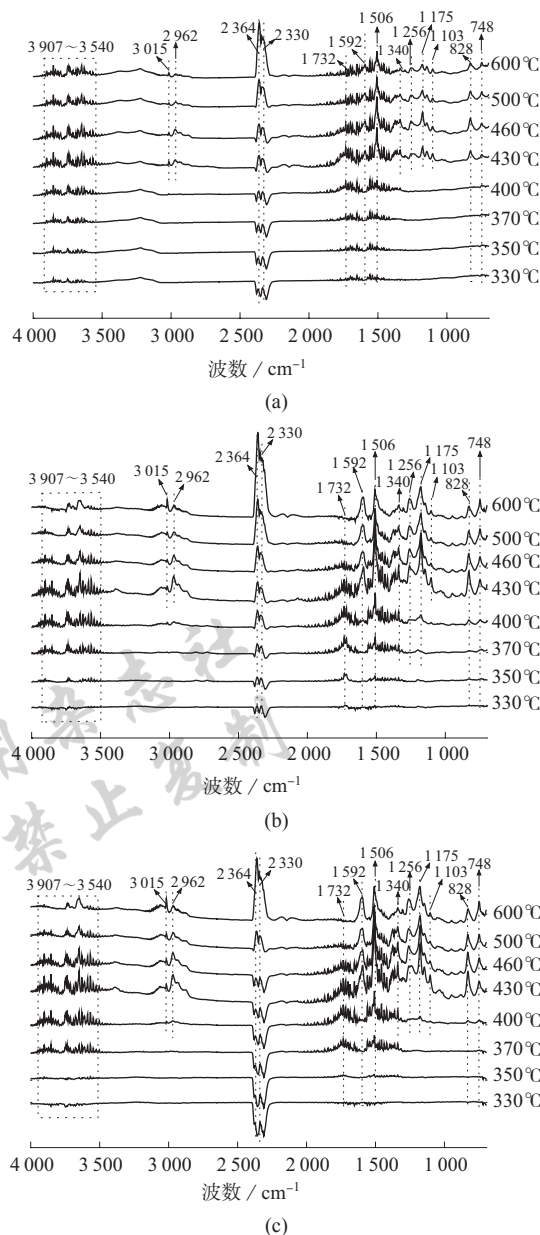
## 2.5 TG-FTIR 联用分析

为了进一步研究两种阻燃剂的气相阻燃作用,采用TG-FTIR联用测定EP-0,EP-4和EP-8在不同温度下的气相热解产物。结果如图6所示。

由图6可以看出,EP-0的主要热解产物为 $\text{H}_2\text{O}$  ( $3540\sim 3907\text{ cm}^{-1}$ )、苯酚( $1175\text{ cm}^{-1}$ ),以及 $\text{CO}_2/\text{CO}$  ( $2330, 2364\text{ cm}^{-1}$ )、羰基化合物( $1732\text{ cm}^{-1}$ )、芳香胺( $1256, 1340\text{ cm}^{-1}$ )和芳香烃( $748, 828, 1506, 1592\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>。EP-4的气体产物发生一些显著变化,在370℃时释放了大量的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ ,而EP-0和EP-8需要在更高的温度下释放。此外,EP-4和EP-8释放了大量的脂肪族烃( $2962, 3015\text{ cm}^{-1}$ ),而EP-0几乎不释放这些化合物<sup>[26]</sup>。这一变化可能是由于两种阻燃剂生成的磷酸和聚磷酸促进了基体的分解<sup>[21]</sup>。磷酸和聚磷酸的产生表明HPDPO和HPDOPO在燃烧时能够生成 $\text{P}\cdot$ 和 $\text{PO}\cdot$ ,从而猝灭 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 和烷基自由基,消耗燃烧所需要的原料。综合以上分析,两种阻燃剂主要通过气相机理发挥阻燃作用。

## 3 结论

合成了HPDPO和HPDOPO两种阻燃剂,通过FTIR, $^1\text{H}$  NMR和MS确定了所得样品为目标产物。将两种阻燃剂用于制备阻燃EP,对比研究了二者阻燃EP的性能特点。两种阻燃剂均能降低EP燃烧时的p-HRR,THR和av-EHC。当磷质量分数为0.5%时,EP-2的LOI提高到29.7%,垂直燃烧等级达到UL94 V-0级, $T_{\text{max}}$ 下降了14.9℃;当磷质量分数为0.7%时,EP-7的LOI提高到30.7%,垂直燃烧等级达到了UL94 V-0级, $T_{\text{max}}$ 下降了33.9℃,两种阻燃剂均能有效提高EP的阻燃性,且HPDPO能够在更低磷含量下实现更好的阻燃效果。HPDPO对阻燃EP热稳定性的影响小于HPDOPO。阻燃机理的研究表明,HPDPO和HPDOPO两种阻燃剂主



a—EP-0 ; b—EP-4 ; c—EP-8

图6 EP-0,EP-4和EP-8的气体产物在代表性温度下的FTIR光谱要通过气相机理发挥阻燃作用。

## 参考文献

- [1] Dai Shengsong, Yu Xuejun, Chen Rui, et al. Transparent epoxy resin material with excellent fire retardancy enabled by a P/N/S containing flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(16), doi:10.1002/app.50263.
- [2] Spontón M, Ronda J C, Gali M, et al. Flame retardant epoxy resins based on diglycidyl ether of (2,5-dihydroxyphenyl)diphenyl phosphine oxide[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45(11):2142-2151.
- [3] 冯才敏,姜佳丽,农彦彦,等.含磷固化剂的制备及其阻燃环氧树脂的性能[J].工程塑料应用,2021,49(8):37-42.

Feng Caimin, Jiang Jiali, Nong Yanyan, et al. Preparation of curing

- agent containing phosphine and properties of it flame retardant epoxy resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(8):37–42.
- [4] Spontón M, Mercado L A, Ronda J C, et al. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus-and silicon-containing epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(11):2 025–2 031.
- [5] Li Liang, Cai Zaisheng. Flame-retardant performance of transparent and tensile-strength-enhanced epoxy resins[J]. *Polymers*, 2020, 12(2).doi:10.3390/polym12020317.
- [6] Xie Weiqi, Huang Shiwen, Tang Donglin, et al. Synthesis of a furfural-based DOPO-containing co-curing agent for fire-safe epoxy resins[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(4):1 956–1 965.
- [7] Wei Zhenqian, Gu Xintao, Wu Jun, et al. Performance comparison of epoxy resins modified with diphenylphosphine oxide and DOPO[J]. *Fire and Materials*, 2019, 43(7):892–902.
- [8] 厉安昕,毛萍莉,梁兵. 磷氮阻燃固化剂对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. *沈阳工业大学学报*. 2020, 42(5):520–525.
- Li Anxin, Mao Pingli, Liang Bing. Effect of phosphorous nitrogen flame retardant curing agent on flame retardancy of epoxy resins[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2020, 42(5):520–525.
- [9] Zou Jiahao, Duan Huajun, Chen Yongsheng, et al. A P / N / S-containing high-efficiency flame retardant endowing epoxy resin with excellent flame retardance, mechanical properties and heat resistance[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 199. doi:10.1016/j.compositesb.2020.108228.
- [10] Zhu Zongmin, Lin Panlong, Wang Hao, et al. A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(27):12 836–12 847.
- [11] Zhang Junjun, Duan Huajun, Cao Jianfan, et al. A high-efficiency DOPO-based reactive flame retardant with bi-ydroxyl for low-flammability epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(14).doi.org/ 10.1002/app.50165.
- [12] Luo Haiqiang, Rao Wenhui, Zhao Peng, et al. An efficient organic / inorganic phosphorus–nitrogen–silicon flame retardant towards low-flammability epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178.doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109195.
- [13] Zhao Junjing, Dong Xu, Huang Shan, et al. Performance comparison of flame retardant epoxy resins modified by DPO-PHE and DOPO-PHE[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156:89–99.
- [14] Huo Siqi, Liu Zhitian, Wang Jun. Thermal properties and flame retardancy of an intumescent flame-retarded epoxy system containing phosphaphenanthrene, triazine-trione and piperidine[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139:1 099–1 110.
- [15] Liu Dongyue, Ji Pengfei, Zhang Tianlong, et al. A bi-DOPO type of flame retardancy epoxy prepolymer:Synthesis, properties and flame-retardant mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190.doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109629.
- [16] Yan Yanan, Liang Bing. Flame-retardant behavior and mechanism of a DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant in epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(8). doi:10.1177/0954008318805794.
- [17] Gnanasekar P, Feng M, Yan Ning. Facile synthesis of a phosphorus-containing sustainable biomolecular platform from vanillin for the production of mechanically strong and highly flame-retardant resins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(47): 17 417–17 426.
- [18] Huang Shan, Hou Xiao, Li Jiaojiao, et al. A novel curing agent based on diphenylphosphine oxide for flame-retardant epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 30(10). doi:10.1177/0954008317745957.
- [19] Xie Weiqi, Huang Shiwen, Tang Donglin, et al. Synthesis of a furfural-based DOPO-containing co-curing agent for fire-safe epoxy resins[J]. *RSC Advances*, 2020, 10:1 956–1 965.
- [20] Liu Leichun, Zhang Wenchao, Yang Rongjie. Flame retardant epoxy composites with epoxy-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(9):2 058–2 074.
- [21] Duan Haodong, Xu Xiaolei, Leng Kangwei, et al. A (4-fluorophenyl)(phenyl) phosphine oxide-modified epoxy resin with improved flame-retardancy, hydrophobicity, and dielectric properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(31).doi:10.1002/app.50792.
- [22] 隋昆,李享瑶,王忠卫,等. 绿茶叶渣提取物对聚乙烯性能影响[J]. *工程塑料应用*. 2021, 49(7):137–143.
- Sui Kun, Li Xiangyao, Wang Zhongwei, et al. Effects of green tea waste extract on properties of PE[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(7):137–143.
- [23] Duan H.J, Cao J.F, Chen Y S, et al. A phosphorus / boron-containing triazine-trione derivative endowing epoxy resin with excellent flame retardance[J]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2020, 14(10):908–923.
- [24] Hergenrother P M, Thompson C M, Smith Jr J G, et al. Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus[J]. *Polymer*, 2005, 46(14):5 012–5 024.
- [25] Xiao Yifan, Li Jiaxuan, Wu Jun, et al. Glass fiber reinforced PET modified by few-layer black phosphorus[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(9):3 515–3 522.
- [26] Wang Wenduo, Wang Zhengzhou. Epoxy resin / tin ethylenediamine tetra - methylene phosphonate composites with simultaneous improvement of flame retardancy and smoke suppression[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11):2 775–2 788.