

橡塑助剂

## PhN-DOPO 改性环氧树脂的制备及性能

张晨, 李笑甜, 丁明惠\*, 朱怀清, 明丽君, 刘欣雨

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 以对氨基苯甲酸 (PABA)、对羟基苯甲醛 (PHBA) 和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 为原料合成了一种长链阻燃剂 (PhN-DOPO), 并经 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、ESI-MS 对其进行了表征。制备了 PhN-DOPO 添加量 (以环氧树脂质量计, 下同) 为 0、5%、10%、15% 的一系列梯度改性环氧树脂 (EP1~EP4), 通过 DSC、TGA、极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧 (UL-94) 和剥离强度测试考察了改性环氧树脂的热稳定性、阻燃性及粘接性能。结果表明, PhN-DOPO 添加量为 10% 时, 改性环氧树脂 EP3 的玻璃化转变温度提高至 177.2 °C, UL-94 测试为 V-0 等级, LOI 达 32.4%, 表现出最好的阻燃性和良好的热稳定性; EP3 的剥离强度为 2.75 kN/m, 比纯环氧树脂 (EP1) 高 0.28 kN/m。改性环氧树脂燃烧时, PhN-DOPO 通过凝聚相和气相阻燃协同作用提高了环氧树脂的阻燃性, 并且改性环氧树脂对应残炭的石墨化程度提高, 表现出良好的成炭能力, 其中改性环氧树脂 EP3 的成炭效果最好。

**关键词:** 阻燃剂; 环氧树脂; 热稳定性; 阻燃性能; 粘接性能; 橡塑助剂

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2522-09

## Preparation and properties of PhN-DOPO modified epoxy resin

ZHANG Chen, LI Xiaotian, DING Minghui\*, ZHU Huaiqing, MING Lijun, LIU Xinyu

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

**Abstract:** A long chain flame retardant (PhN-DOPO) was synthesized from *p*-aminobenzoic acid (PABA), *p*-hydroxybenzaldehyde (PHBA) and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphame-10-oxide (DOPO), and characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR and ESI-MS. A series of gradient modified epoxy resins (EP1~EP4) with 0, 5%, 10% and 15% addition of PhN-DOPO (based on the mass of epoxy resin, the same below) were then prepared, and evaluated *via* DSC, TGA, limit oxygen index (LOI), vertical combustion (UL-94) and peel strength tests for analyses on their thermal stability, flame retardancy and bond performance. The results showed that the modified epoxy resin EP3 prepared with 10% PhN-DOPO exhibited the best flame retardancy and good thermal stability, with the glass transition temperature increased to 177.2 °C, the UL-94 test of V-0 grade, the LOI of 32.4%, and the peel strength of 2.75 kN/m, 0.28 kN/m higher than pure epoxy resin (EP1). During the combustion process of the modified epoxy resin, PhN-DOPO improved the flame retardancy of the epoxy resin through the synergistic effect of condensed phase and gas phase flame retardancy. Meanwhile, the modified epoxy resin showed better carbon forming ability with higher graphitization degree, with EP3 displaying the best carbon forming effect.

**Key words:** flame retardants; epoxy resin; thermal stability; flame retardancy; bond performance; rubber and plastics auxiliaries

环氧树脂 (EP) 具有优异的耐碱性和耐水性, 可制备成涂料和结构复合材料, 用于防腐地坪, 或者海边和近海环境中易受腐蚀的设备<sup>[1-7]</sup>。在电子电

器领域, 环氧树脂具有良好的密封和绝缘性能, 常用于电器、电机的封装和浇注, 以及芯片、集成电路的塑料密封, 还有高低压电器整体密封和绝缘封

收稿日期: 2023-10-19; 定用日期: 2023-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230877

作者简介: 张晨 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: zc17852262533@163.com。联系人: 丁明惠 (1973—), 男, 副教授, E-mail: ding197392@163.com。

装的制造<sup>[8-14]</sup>。环氧树脂还具有优良的流动性, 对非金属和金属都有良好的粘接性能, 常用作修复材料, 甚至在航空航天领域可以用来修复飞机上的一些零件<sup>[15-17]</sup>。然而, 环氧树脂的高度可燃性使其能够在空气中持续燃烧, 具有较高的火灾事故风险<sup>[18-21]</sup>。因此, 寻找高效阻燃剂赋予环氧树脂阻燃性能已成为目前一大研究热点<sup>[22-26]</sup>。

LIANG 等<sup>[27]</sup>以六氯三聚磷腈、溴化聚苯乙烯和苯胺为原料, 合成了一种阻燃剂 (BPS-BPP), 经 BPS-BPP 改性的环氧树脂具有良好的阻燃性和抑烟功能; ZHU 等<sup>[28]</sup>通过苯磷二氯化物与哌嗪发生聚合反应, 合成了一种 P/N 低聚物 (BPOPA), 结果发现, 聚磷酸铵 (APP) 和 BPOPA 添加量 (质量分数) 分别为 7.5% 和 2.5% 时, 制备的 EP/7.5APP/2.5BPOPA 可以通过垂直燃烧 (UL-94) 测试的 V-0 评级, 极限氧指数 (LOI) 为 33.1%; 此外, 张君营等<sup>[29]</sup>设计合成了阻燃剂六-(*N*-羟乙基氨基-DOPO-次甲基-苯氧基)-环三磷腈 (HEACTP-DOPO), 其中, DOPO 为 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物。廖庆玲等<sup>[30]</sup>以 DOPO 和 *N*-对羟基苯基马来酰亚胺 (pCPMI) 为原料, 设计了阻燃剂 DOPO-pCPMI, 这些改性后的环氧树脂均获得了良好的阻燃性能。然而, 当前大多数阻燃剂合成过程相对复杂、成本较高, 从而限制了其应用范围。通过设计简化工艺制备流程, 合成性能优良、价格低廉的高效阻燃剂显得尤为必要。

本文拟以对氨基苯甲酸 (PABA) 和对羟基苯甲醛 (PHBA) 为原料, 通过连续脱水缩合制备 PSP-PHPA, 随后将 PSP-PHPA 与 DOPO 进行加成反应, 合成含 P、N 的长链阻燃剂 PhN-DOPO。以间苯二胺 (MPD) 为固化剂, 按照 PhN-DOPO 添加量 (以环氧树脂质量计, 下同) 0%、5%、10%、15% 来

制备系列梯度改性环氧树脂, 通过一系列测试, 考察改性环氧树脂的热稳定性、阻燃性能和粘接性能, 并探索 PhN-DOPO 在环氧树脂中的最优添加量, 系统研究 PhN-DOPO 阻燃剂在环氧树脂燃烧过程中的阻燃机理。以期能通过简单的方法制备性能优良、价格低廉的高效阻燃剂。

## 1 实验部分

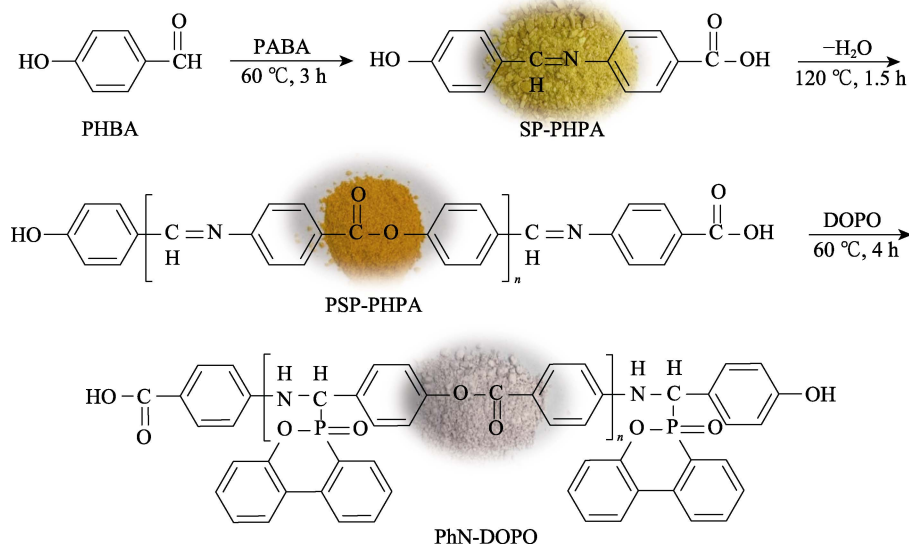
### 1.1 试剂与仪器

PHBA, AR, 天津市光复精细化工研究所; PABA, AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心; DOPO、MPD, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 环氧树脂 (E-51, 环氧值 5.1 mmol/g), 工业级, 南通星辰合成材料有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 PerkinElmer 公司; AVANCE III 600 MHz 核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Photo-DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪 (DSC)、STA 449 F5 Jupiter 热重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; JF-3 型氧指数测试仪, 南京炯雷仪器设备有限公司; CZF-5CD 型水平垂直燃烧测定仪, 南京江宁分析仪器有限公司; Q Exactive 型组合型四极杆 Orbitrap 质谱仪 (MS)、EscaLab Xi+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Apreo S Lovac 型高分辨扫描电子显微镜 (SEM), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; XploRA PLUS 型智能型全自动拉曼光谱仪 (Raman), 日本 Horiba 公司; WDW-5 型万能电子拉伸试验机, 深圳新三思材料检测公司。

### 1.2 PhN-DOPO 的合成

PhN-DOPO 的合成路线如下所示。



向配有磁子、200 °C 温度计和球形冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中依次加入 19.20 g (0.14 mol) PABA、17.10 g (0.14 mol) PHBA 和 300 mL 无水乙醇, 将三口烧瓶置于集热式磁力搅拌器中, 油浴加热并不断搅拌, 在 60 °C 下反应 3 h, 此过程氨基和醛基反应得到含亚胺 (C=N) 结构的中间体 SP-PHPA。反应结束并冷却至室温, 抽滤, 用去离子水洗涤两次后, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到黄色固体 31.40 g, 备用。随后, 称取 29.00 g 中间体 SP-PHPA 和 280 mL 去离子水, 一并加入到 500 mL 三口烧瓶 (装置同上) 中, 搅拌状态下缓慢加入 10 mL 浓硫酸, 添加完毕, 将三口烧瓶置于集热式磁力搅拌器中, 在 120 °C 下持续搅拌加热 1.5 h, 反应结束并冷却至室温, 将产物抽滤, 用去离子水多次洗涤至滤液中性, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到聚合物 PSP-PHPA, 橙色固体, 25.50 g, 备用。最后, 将 25.00 g 聚合物 PSP-PHPA 和 7.78 g (0.036 mol) DOPO 加入到 500 mL 三口烧瓶 (装置同上) 中, 再加入 300 mL 无水乙醇, 随后将三口烧瓶置于集热式磁力搅拌器中, 60 °C 油浴加热搅拌 4 h, 反应结束待反应液自然冷却, 对三口烧瓶的内容物进行抽滤, 用少量 (低于 60 mL) 无水乙醇洗涤, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到长链阻燃剂 PhN-DOPO, 浅粉色固体, 30.60 g。

### 1.3 改性环氧树脂的制备

称取 4 份 E-51 各 100.00 g, 采用恒温加热搅拌器将其加热到 110 °C, 分别向环氧树脂中加入一定量的 PhN-DOPO, 直至搅拌均匀, 将加热器温度调至 80 °C, 待环氧树脂温度降至 80 °C, 将提前计算并称量好的 MPD 加到环氧树脂中, 搅拌混合均匀, 抽真空 3 min, 然后将混合物倒入已经提前预热到 80 °C 并刷好脱模剂 (二甲基硅油) 的硅胶模具中, 在恒温真空干燥箱 80 和 150 °C 条件下依次固化 2 h, 待树脂材料自然冷却至室温后取出, 最终得到改性环氧树脂。将 PhN-DOPO 添加量为 0、5%、10% 和 15% 制备的改性环氧树脂分别记为 EP1、EP2、EP3 和 EP4, 各物料的质量如表 1 所示。

表 1 改性环氧树脂各物料的质量

Table 1 Reactant ratio of modified epoxy resin

改性环氧树脂	质量/g		
	E-51	PhN-DOPO	MPD
EP1	100.00	0	13.78
EP2	100.00	5.00	12.98
EP3	100.00	10.00	12.19
EP4	100.00	15.00	11.39

### 1.4 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 扫描波数范围

4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。<sup>1</sup>HNMR 测试: 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 为测试溶剂, 共振频率 600 MHz。质谱 (MS) 测试: 以乙腈为测试溶剂, 采用 ESI 离子源, 测试模式为正谱,  $m/z$  检测范围 100~2000。XPS 测试: Al 靶,  $K_{\alpha}$  射线, 工作电压 15 kV。拉曼测试: 采用 523 nm 的激光器作为发射光源, 拉曼位移范围 100~3500  $\text{cm}^{-1}$ 。SEM 测试: 试样表面溅射镀金, 测试电压 2.00 kV, 放大倍数 500 倍。

DSC 测试:  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 30~300 °C。TGA 测试:  $\text{N}_2$  气氛, 气流流速 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 测试温度范围 30~600 °C。LOI 测定: 试样制作及其测试方法参照 GB/T 2406.2—2009 进行, 试样尺寸 130.0 mm×6.5 mm×3.0 mm。垂直燃烧 (UL-94) 测试: 试样制作及其测试方法参照 GB/T 2408—2021 进行, 试样尺寸 125 mm×13 mm×3 mm。剥离强度测试: 试样制作及其测试方法参照 GB/T 2791—1995 进行, 试样由两片挠性材料经改性环氧树脂粘接制成, 挠性材料尺寸 200.0 mm×25.0 mm×0.7 mm, 试样尺寸 200.0 mm×25.0 mm×1.5 mm, 胶黏剂层平均厚度 0.1 mm, 拉伸速率 100 mm/min, 最大实验力 5 kN。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征分析

图 1 为 SP-PHPA、PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 的 FTIR 谱图。

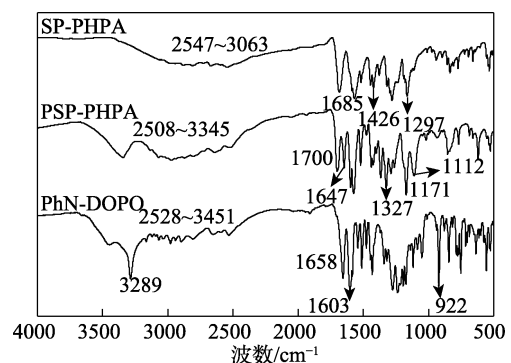


图 1 SP-PHPA、PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of SP-PHPA, PSP-PHPA and PhN-DOPO

由图 1 可知, 在 SP-PHPA 的 FTIR 谱图中, 1297  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 1426  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的面内弯曲振动吸收峰, 1685  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=N 键的伸缩振动吸收峰, 表明结构中有羟基和羧基的存在, 且氨基和醛基发生脱水缩合, 说明 SP-PHPA 的成功合成; 在 PSP-PHPA 的 FTIR 谱图中, 1327 和 1171  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由基体末端羟基和羧基中的 C—O 和 O—H 引起, 1112  $\text{cm}^{-1}$  处为酯基

中 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰,  $1647\text{ cm}^{-1}$  处为 C=N 键的伸缩振动吸收峰,  $1700\text{ cm}^{-1}$  处为羰基 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 羧基和羟基发生了酯化反应, 表明 PSP-PHPA 已成功合成。相较于 PSP-PHPA, PhN-DOPO 的 C=N 键的伸缩振动吸收峰几乎完全消失, 同时在  $3289$ 、 $1603$  和  $922\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了 C—N 键的伸缩振动吸收峰、N—H 面内弯曲振动吸收峰和 P—O—C 伸缩振动吸收峰, 表明 DOPO 与 PSP-PHPA 反应合成了 PhN-DOPO。

图 2 为 SP-PHPA、PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 的  $^1\text{H NMR}$  谱图。

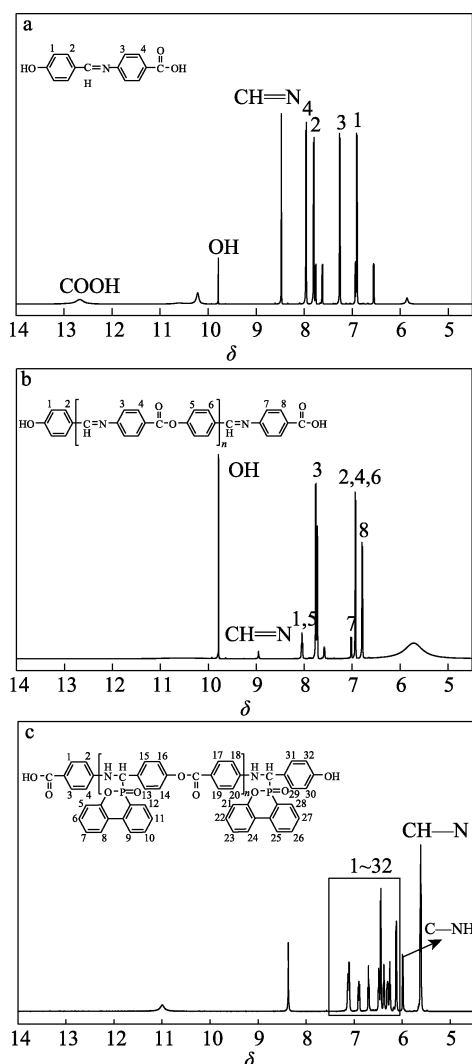


图 2 SP-PHPA (a)、PSP-PHPA (b) 和 PhN-DOPO (c) 的  $^1\text{H NMR}$  谱图

Fig. 2  $^1\text{H NMR}$  spectra of SP-PHPA (a), PSP-PHPA (b) and PhN-DOPO (c)

由图 2a 可知,  $\delta\ 8.47$  处为 CH=N 的质子信号峰, 且未出现—CHO 和—NH<sub>2</sub> 的 H 质子特征信号峰, 结果证明, PABA 的—NH<sub>2</sub> 和 PHBA 的—CHO 发生了脱水缩合, 即 SP-PHPA 合成成功。由图 2b 可知, 由于其特征基团为酯基, 该基团没有 H 质子信号峰,

所以合成情况在该图中不能直观反映, 但与图 2a 相比, PSP-PHPA 的—COOH 质子信号峰强度明显减弱, 说明—COOH 与—OH 发生脱水缩合。从图 2c 可知,  $\delta\ 5.62$ 、 $5.98$  处对应 CH—N 和 C—NH 上的质子信号峰,  $\delta\ 6.11\sim 7.11$  对应 DOPO 基团和芳香环上的质子信号峰, 证明 PhN-DOPO 的成功合成。

图 3 为 SP-PHPA、PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 的 ESI-MS 谱图。

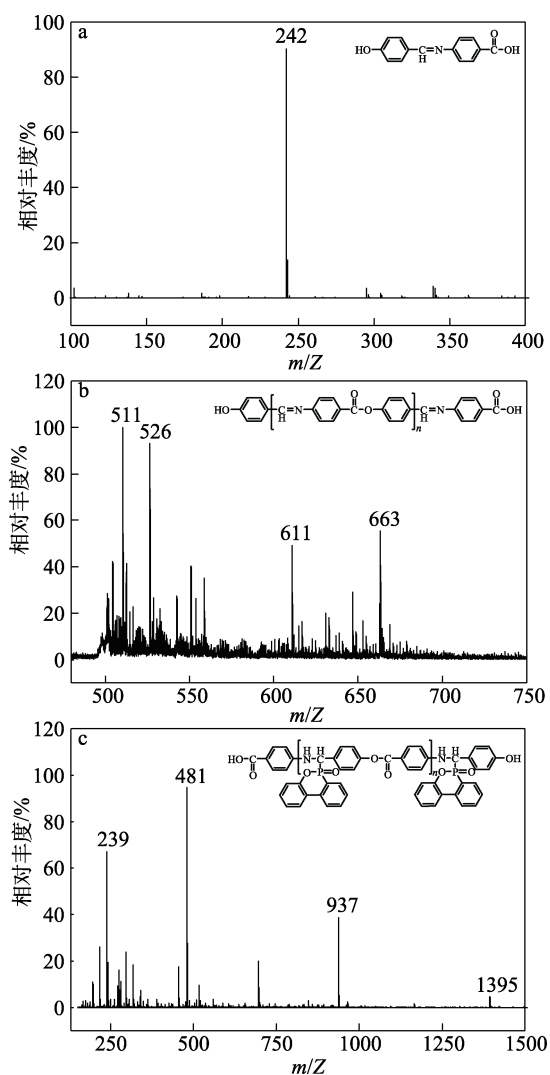


图 3 SP-PHPA (a)、PSP-PHPA (b) 和 PhN-DOPO (c) 的 ESI-MS 谱图

Fig. 3 ESI-MS spectra of SP-PHPA (a), PSP-PHPA (b) and PhN-DOPO (c)

由图 3a 可知, 该谱图仅存在单一显著强峰, 且 ESI 正谱模式下的谱图一般得到的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  是准分子离子峰<sup>[31]</sup>, 即  $m/z=242$  为 SP-PHPA 准分子离子峰, 所以推测 SP-PHPA 相对分子质量为 241, 该值与 SP-PHPA 理论相对分子质量 241 相符; 随着酯化和加成反应的进一步进行, 获得的 PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 结构更为复杂, 对应化合物更易裂解, 从而导致分子离子峰通常很弱或不出现, 难以确认, 所

以结合图 3b、c 对 PSP-PHPA 和 PhN-DOPO 聚合情况进行分析。如图 3b 所示, 谱图最高峰  $m/Z=663$  与碎片峰  $m/Z=611$  质量差为 52, 属于合理的质量碎片的丢失, 且  $m/Z=663$  为奇数, 符合分子离子峰判定规则, 所以假设 PSP-PHPA 最高峰  $m/Z=663$  为分子离子峰, 则计算得到 PSP-PHPA 聚合度约为 3, 若此聚合度下的 PSP-PHPA 与 DOPO 反应并完全取代, 则生成的 PhN-DOPO 理论相对分子质量为 1336, 通过对比图 3c 最高峰  $m/Z=1395$ , 发现两者误差为 4%, 证明 PSP-PHPA 聚合情况与设想相符, 聚合度即为 3。

### 2.2 热稳定性分析

图 4 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 DSC 测试结果, 具体数据见表 2。

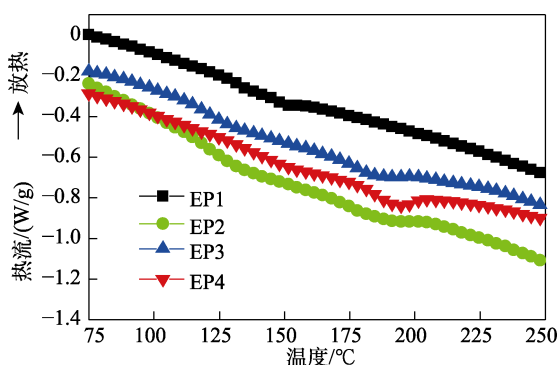


图 4 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of EP1, EP2, EP3 and EP4

表 2 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 DSC 数据  
Table 2 DSC data of EP1, EP2, EP3 and EP4

改性环氧树脂	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
EP1	143.4	151.2	146.9
EP2	179.7	194.0	176.7
EP3	165.4	186.7	177.2
EP4	176.8	194.6	185.4

注:  $T_{g1}$  为玻璃化转变初始温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{g2}$  为玻璃化转变终点温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$  为计算得到的玻璃化转变温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

由表 2 可知, EP2、EP3 和 EP4 的  $T_g$  分别为 176.7、177.2、185.4  $^{\circ}\text{C}$ , 均高于纯环氧树脂 (EP1) 的  $T_g$  (146.9  $^{\circ}\text{C}$ ), 且改性环氧树脂的  $T_g$  随 PhN-DOPO 添加量的增加而提高, 表明 PhN-DOPO 提高了环氧树脂的热稳定性。原因在于, PhN-DOPO 与环氧树脂发生反应, 且 PhN-DOPO 作为聚合物为环氧基团开环反应提供了更多活性位点, 使得在环氧树脂分子链上接枝出更多分子链, 增大了环氧树脂交联密度, 限制了环氧树脂分子的运动; 同时, 由于引入了大量 DOPO 这类具有一定稳定结构的基团, 在一定程度上增加了环氧树脂大分子链三维结构的稳定

性, 导致分子链之间的柔顺性降低。所以, 随着 PhN-DOPO 添加量的增加, 改性环氧树脂的  $T_g$  逐渐升高。

图 5 和表 3 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 TGA、DTG 曲线及相关数据。

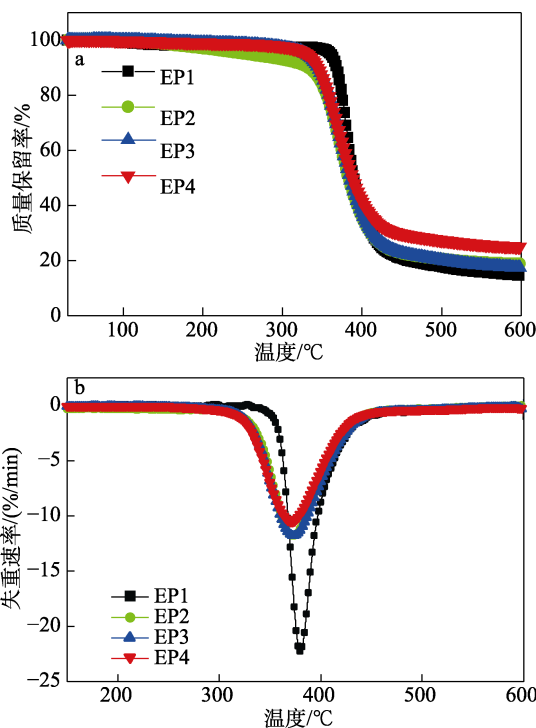


图 5 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of EP1, EP2, EP3 and EP4

表 3 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 TGA 数据  
Table 3 TGA data of EP1, EP2, EP3 and EP4

改性环氧树脂	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	YC <sub>600</sub> /%
EP1	361.0	389.5	379.0	14.6
EP2	255.4	383.4	371.9	18.7
EP3	329.3	385.5	371.5	17.3
EP4	330.7	388.3	369.8	25.1

注:  $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\text{max}}$  分别为损失质量 5%、50% 和失重速率最大时对应的温度,  $^{\circ}\text{C}$ ; YC<sub>600</sub> 为 600  $^{\circ}\text{C}$  时的残炭量, %。

从图 5a 和表 3 可知, EP2、EP3 和 EP4 的各阶段分解温度均低于 EP1, 主要原因是, PhN-DOPO 的热分解温度低于环氧树脂, 当温度升高至一定程度, PhN-DOPO 优先分解, 导致改性环氧树脂提前出现热失重。由表 3 可知, 在 600  $^{\circ}\text{C}$  时, EP2、EP3 和 EP4 的残炭量分别比 EP1 提高 4.1%、2.7% 和 10.5%。结合图 5b 的 DTG 曲线可以发现, EP2、EP3 和 EP4 的失重速率均低于 EP1, 即表明在升温过程中, PhN-DOPO 可促进环氧树脂成炭, 降低后续环氧树脂热分解速率。



### 2.3 阻燃性能及残炭分析

表 4 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 LOI 和 UL-94 测试的阻燃性能评价结果。UL-94 测试相关视频截图如图 6 所示。

表 4 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的 LOI 和 UL-94 测试数据  
Table 4 LOI and UL-94 test data of EP1, EP2, EP3 and EP4

环氧树脂	LOI/%	UL-94 测试结果		
		( $t_1/t_2$ )/s	等级	是否滴落
EP1	21.0	—/—	无级别	是
EP2	28.9	14/21	V-1	否
EP3	32.4	5/5	V-0	否
EP4	31.5	22/16	V-1	否

注:  $t_1/t_2$  表示试样第一次余焰时间/第二次余焰时间; —/— 表示火焰施加完毕, 试样持续燃烧, 不能自熄。

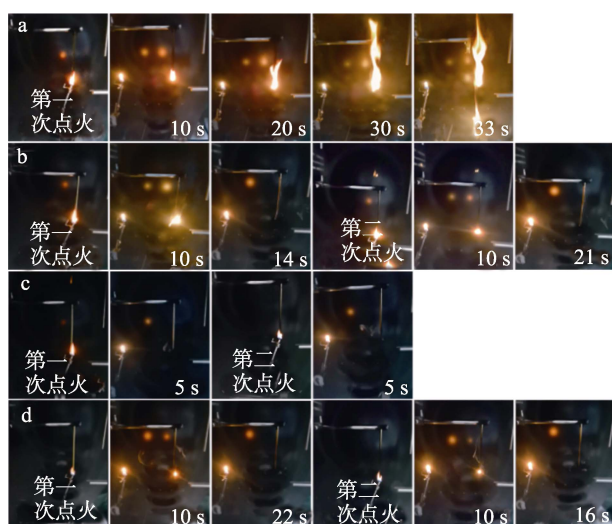
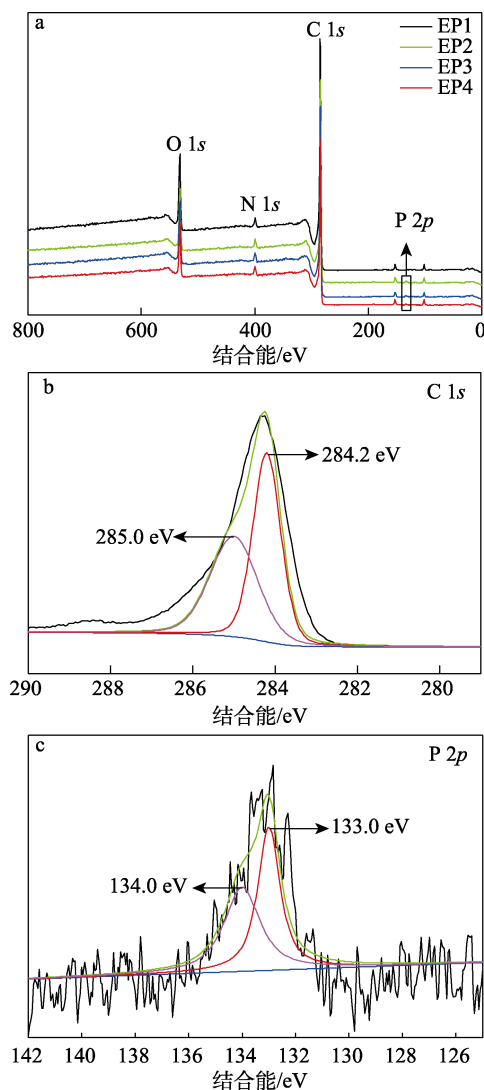


图 6 UL-94 测试过程 EP1 (a)、EP2 (b)、EP3 (c) 和 EP4 (d) 的视频截图

Fig. 6 Video screenshots of EP1 (a), EP2 (b), EP3 (c) and EP4 (d) during UL-94 test

由表 4 和图 6 可知, 纯环氧树脂 (EP1) 具有高可燃性, LOI 仅为 21.0%, EP1 在 UL-94 测试中持续燃烧, 并在燃烧过程第 33 s 出现熔滴现象, 未通过 UL-94 测试 (图 6a)。PhN-DOPO 的加入使环氧树脂的 LOI 逐渐升高, 并呈先增加后降低的趋势, 但改性后的环氧树脂均达到难燃材料的标准。UL-94 测试结果也表明, 改性环氧树脂均在一定时间范围内自熄, 且未发生熔滴现象, 具有优良的阻燃性。其中, 当阻燃剂 PhN-DOPO 的添加量为 10% 时, EP3 的 UL-94 测试为 V-0 等级, LOI 达到 32.4%, 材料的阻燃性能最好, 在使用过程中其安全性最高。

图 7 和表 5 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 燃烧后残炭的 XPS 谱图及对应 C、O、N、P 元素的质量分数。



a—XPS 全谱; b—EP3 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—EP3 的 P 2p 高分辨 XPS 谱图

图 7 EP1、EP2、EP3 和 EP4 燃烧后残炭的 XPS 谱图  
Fig. 7 XPS spectra of burning residual carbon of EP1, EP2, EP3 and EP4

表 5 EP1、EP2、EP3 和 EP4 残炭中 C、O、N 和 P 元素的质量分数

Table 5 Mass fraction of C, O, N and P elements in residual carbon of EP1, EP2, EP3 and EP4

改性环氧 树脂	质量分数/%			
	C	O	N	P
EP1	83.90	12.95	3.15	0
EP2	83.74	12.33	3.36	0.57
EP3	83.40	12.71	3.60	0.29
EP4	83.37	11.96	4.05	0.62

由图 7a 和表 5 可知, EP1 不含 P 元素。由图 7b 可知, 284.2 eV 处的峰对应 C—C 键, 285.0 eV 处的峰对应 C—O 键, 其中 C—O 键主要存在于 PhN-DOPO 的酯基和末端—COOH 中, 证明 PhN-DOPO 在燃烧过程中参与了炭层的形成。由图 7c 可知, 133.0 和 134.0 eV 处的峰分别代表 P—C 键和 O=P

—O 基团，表明 P 元素在凝聚相中以磷酸自由基的形式存在。XU 等<sup>[32]</sup>研究表明，该结构可促进环氧树脂的脱水和炭化，从而有利于覆盖炭层的形成。由表 5 可知，EP2、EP3 和 EP4 中 P 的质量分数燃烧后明显降低，这主要是由于 P 元素除参与凝聚相

炭层形成外，还有部分 P 元素以含磷自由基的形式被释放到空气中，可消耗火焰中的氢自由基 ( $\cdot\text{H}$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[33]</sup>，即起到气相阻燃的作用。如图 8 所示，PhN-DOPO 阻燃机制的发挥依靠凝聚相和气相阻燃的协同作用。

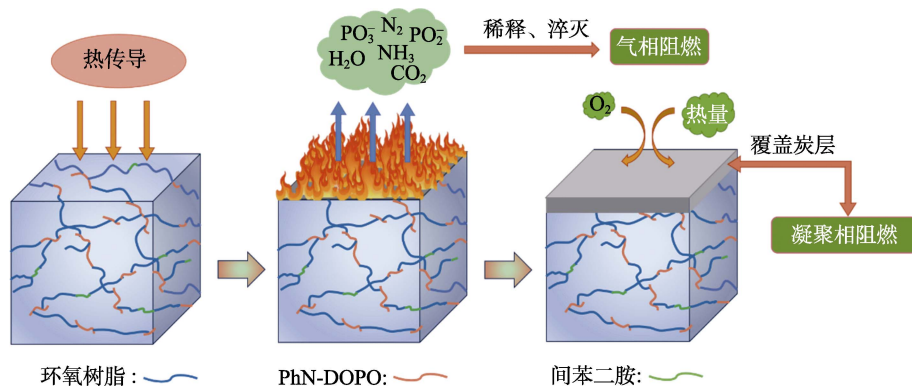


图 8 阻燃机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of flame retardancy mechanism

图 9 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 对应残炭的拉曼光谱图。

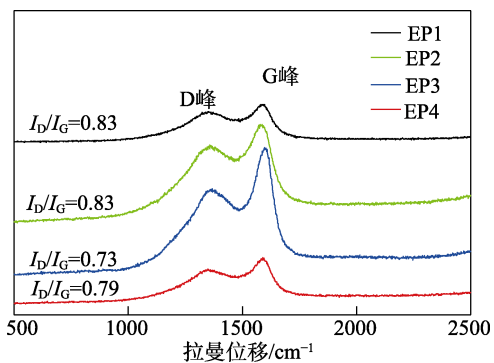


图 9 EP1、EP2、EP3 和 EP4 燃烧后残炭拉曼光谱

Fig. 9 Raman spectra of carbon residue after combustion of EP1, EP2, EP3 and EP4

由图 9 可知，与 EP1 相比，添加 PhN-DOPO 后 EP2 残炭对应的 D 峰和 G 峰强度比值 ( $I_D/I_G$ ) 与 EP1 相等，EP3 和 EP4 残炭对应的  $I_D/I_G$  相对下降，即改性环氧树脂燃烧产物的碳原子有序性增加，石墨化程度提高，证明 PhN-DOPO 能够促进环氧树脂在燃烧过程中形成高稳定性残炭结构，可进一步隔绝热量传递，延缓火焰扩散。其中，EP3 的  $I_D/I_G$  (0.73) 最低，说明此配比下改性环氧树脂成炭能力最好，具有良好的阻燃能力。

图 10 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 对应残炭表面的 SEM 图。

由图 10a 可知，EP1 残炭表面存在孔洞，这有利于氧气与内部基体进一步接触反应，从而实现传热，所以其可持续燃烧。随着 PhN-DOPO 添加量的

增加，EP2、EP3 和 EP4 的残炭形态与 EP1 明显不同，其表面均未见明显孔洞，残炭结构更为致密。然而，PhN-DOPO 添加量过低 (EP2) 或过高 (EP4) 都会对改性环氧树脂燃烧过程中炭层的形成造成不利影响。从图 10b 和 d 可以看出，EP2 和 EP4 残炭表面相对粗糙，且存在小的凹陷，这些结构在不同程度上增加了材料与氧气的有效接触面积，不利于阻燃。这主要是因为，PhN-DOPO 添加量过低时 (5%)，体系中 P 元素含量相对较低，对炭层形成的促进作用影响较弱；当 PhN-DOPO 添加量过高时 (15%)，气相阻燃机制显著，燃烧过程中会释放出大量含 P 自由基、 $\text{N}_2$  和水蒸气等气体，对炭层造成破坏。从残炭形貌变化可知，EP3 燃烧后成炭效果最好。

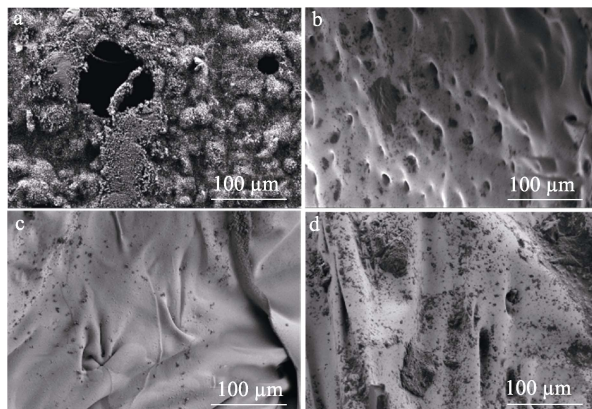
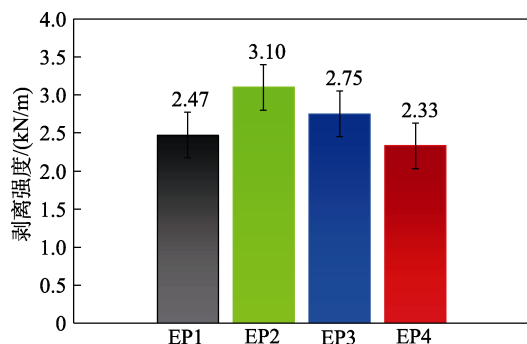


图 10 EP1 (a)、EP2 (b)、EP3 (c) 和 EP4 (d) 燃烧后残炭表面的 SEM 图

Fig. 10 Surface SEM images of carbon residue after combustion of EP1 (a), EP2 (b), EP3 (c) and EP4 (d)

## 2.4 粘接性能分析

采用胶黏剂 T 剥离强度实验方法, 研究了 PhN-DOPO 添加量对环氧树脂粘接性能的影响。图 11 为 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的剥离强度测试结果。



剥离强度为 100 mm 剥离长度内的平均剥离力与试样宽度的比值

图 11 EP1、EP2、EP3 和 EP4 的剥离强度

Fig. 11 Peel strength of EP1, EP2, EP3 and EP4

由图 11 可知, EP1 的剥离强度为 2.47 kN/m, EP2 和 EP3 的剥离强度为 3.10 和 2.75 kN/m, 均比 EP1 高 0.63 和 0.28 kN/m, 但随着 PhN-DOPO 添加量的继续增加, 改性环氧树脂对应剥离强度逐渐降低, 即粘接性能下降。这可能是由于少量 PhN-DOPO 的引入增加了体系中活泼官能团的含量, 且在环氧基的开环和固化过程中会产生大量羟基和醚键等活性结构, 所以体系交联度增加, 粘接性能提高<sup>[34]</sup>; 当 PhN-DOPO 添加量超过一定值后, 改性环氧树脂的自由体积增大, 导致环氧树脂和被粘接材料之间有效接触面积减小, 在拉力作用下环氧树脂与被粘接材料界面之间发生脱粘现象, 且 PhN-DOPO 添加量越高, 这种现象越明显。

## 3 结论

设计了一种长链阻燃剂 PhN-DOPO, 制备了系列梯度改性环氧树脂, 对改性环氧树脂的热稳定性、阻燃性能和粘接性能进行了测试, 探究了改性环氧树脂最佳物料配比及 PhN-DOPO 的阻燃机理, 得到以下结论:

(1) PhN-DOPO 可显著提高环氧树脂的热稳定性, 促进环氧树脂成炭。改性环氧树脂失重速率明显下降, 玻璃化转变温度升高, 燃烧后残炭含量增加。在 600 °C 下, EP2、EP3 和 EP4 残炭量较 EP1 分别提高 4.1%、2.7% 和 10.5%。

(2) 当 PhN-DOPO 添加量为 10% 时, 改性环氧树脂 EP3 的 UL-94 测试为 V-0 等级, LOI 达到 32.4%, 阻燃性能最好。

(3) 改性环氧树脂燃烧时, PhN-DOPO 通过凝聚相和相阻燃协同作用提高了环氧树脂的阻燃性;

改性环氧树脂残炭的石墨化程度提高, 表现出良好的成炭能力, 其中改性环氧树脂 EP3 成炭效果最好。

(4) 添加适量 PhN-DOPO 有利于增强环氧树脂的粘接性能, PhN-DOPO 添加量为 5% 和 10% 时, 改性环氧树脂 EP2 和 EP3 的剥离强度分别为 3.10 和 2.75 kN/m, 较未改性的环氧树脂 (2.47 kN/m) 分别提高 0.63 和 0.28 kN/m。

PhN-DOPO 在不破坏环氧树脂粘接性能的前提下, 可增强环氧树脂的耐热性和阻燃性能, 但本文未对环氧树脂拉伸强度等力学性能进行测试, 下一步工作将探究 PhN-DOPO 对环氧树脂力学性能的影响, 并根据实验结果对体系进行完善。

## 参考文献:

- [1] ZHOU J T (周金堂), HE Y R (何燕茹), TAO J L (陶佳麟), *et al.* CIPs/EP wave-absorbing and anti-corrosion functional materials for service in harsh marine environments[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2022, 51(5): 304-311.
- [2] XU S S (徐姗姗), BAI S H (白师豪), MA Z C (马志超), *et al.* Study on properties of epoxy resin curing system for marine concrete structures[J]. *Development and Application of Materials (材料开发与应用)*, 2023, 38(1): 81-84.
- [3] LIU J B, ZHANG Y F, SUN J P. Preparation and performance of a self-produced high-molecular-weight waterborne epoxy-acrylic emulsion [J]. *Coatings*, 2023, 13(3): 1-22.
- [4] DU X Q, ZHANG W H, HAN N, *et al.* Eco-friendly reversible photochromic epoxy resin microcapsules with strong acid and alkali resistance for energy storage via facile *in-situ* microencapsulation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: 1-16.
- [5] DONG H H, QIAO Y X, PENG S, *et al.* 2D material/epoxy composite coatings, a perspective from the regulation of 2D materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 1-15.
- [6] TIAN T (田甜), LIAO Y W (廖有为), YAN W (颜炜), *et al.* Preparation and properties of epoxy resin toughened by epoxidized methyl eleostearate[J]. *Electroplating & Finishing (电镀与涂饰)*, 2023, 42(10): 59-65.
- [7] KANG R R (康瑞瑞). Preparation and research on solvent-free heavy-duty epoxy coatings[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2021, 51(2): 54-60.
- [8] CHENG X (程显), AN Y K (安永科), HE Y M (贺永明), *et al.* Effect of nano- $Al_2O_3/h$ -BN composite modification on the electrothermal properties of epoxy resin composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(7): 131-138.
- [9] BI Z G (毕治功). Application and market analysis of epoxy resin in electrical appliance field[J]. *China Elastomerics (弹性体)*, 2021, 31(2): 61-65.
- [10] JIA Y (贾园), SHI R F (师瑞峰), JIANG X (蒋蕊), *et al.* Development of epoxy resin and its application in electrical and electronic materials[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(4): 4040-4053.
- [11] WU Z W, LU J H, JIANG M Q, *et al.* Novel functionalized isocyanate groups polyhedral oligomeric silsesquioxanes/epoxy composites with advanced thermal and moisture resistance properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(37): 1-11.
- [12] ZHANG C H, LIU Z Y, ZHANG T D, *et al.* High-temperature resistance and excellent electrical insulation in epoxy resin blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(35): 1-12.
- [13] LI J, AUNG H H, DU B X. Curing regime-modulating insulation performance of anhydride-cured epoxy resin: A review[J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 1-14.
- [14] ZHAO J (赵杰), LIU Z T (刘正堂), GU Z (谷正), *et al.* Influence of



- modified expanded graphite on the performance of anticorrosive antistatic coating[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2021, 49(1): 139-142.
- [15] SHENG D D (圣冬冬), SONG Z Y (宋振亚), WANG Q Q (王茜茜), *et al.* Thermoplastic resin toughened epoxy resin and its application in aerospace[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(S1): 12-15.
- [16] CAO Z L, REN C X, WANG Z Z. Copper phenyl phosphonate for epoxy resin and cyanate ester copolymer with improved flame retardancy and thermal properties[J]. *E-Polymers*, 2023, 23(1): 1-10.
- [17] LI C, LIU Z J, TANG J M, *et al.* Design, preparation, and performance characterization of low temperature environment-resistant composite resin matrix in rocket fuel[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2023, 35(1): 1-9.
- [18] JIANG G Y, XIAO Y L, QIAN Z Y, *et al.* A novel phosphorus-, nitrogen- and sulfur-containing macromolecule flame retardant for constructing high-performance epoxy resin composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 1-12.
- [19] SUN Q, WANG J L, MENG X, *et al.* A novel high-efficient P/N/Si-containing APP-based flame retardant with a silane coupling agent in its molecular structure for epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 55: 137-147.
- [20] CHEN X L, PIAO J X, DONG H X, *et al.* Organic phosphoric acid doped polyaniline-coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhancing fire safety of intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(12): 1-9.
- [21] KOROBENICHEV O P, SOSNIN E A, SHAKLEIN A A, *et al.* The effect of flame-retardant additives DDM-DOPO and graphene on flame propagation over glass-fiber-reinforced epoxy resin under the influence of external thermal radiation[J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 1-18.
- [22] XU J L (徐建林), WANG T (王涛), KANG C H (康成虎), *et al.* Research and applications of flame retardants: A review and thoughts[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2022, 36(10): 1-14.
- [23] ZHAO Y Z, LI Y, LI J X, *et al.* Flame retardancy of epoxy resins modified with few-layer black phosphorus[J]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1-15.
- [24] MA J (马静), LIU M Z (刘美哲), ZHU M X (朱明轩), *et al.* Piperazine polypyrophosphat-halloysite nanotubes-melamine cyanurate synergistic flame retardant epoxy resin[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2023, 51(6): 177-185.
- [25] HUANG Z Y, WANG Z Z. Synthesis of a bio-based piperazine phytate flame retardant for epoxy resin with improved flame retardancy and smoke suppression[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(11): 4282-4295.
- [26] 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: 1-33.
- [27] LIANG W J, ZHAO B, ZHAO P H, *et al.* Bisphenol-S bridged penta (anilino)cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135: 140-151.
- [28] ZHU Z M, WANG L X, DONG L P. Influence of a novel P/N-containing oligomer on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 162: 129-137.
- [29] ZHANG J Y (张君营), GUO R Z (郭润泽), ZHANG Z Y (张志永), *et al.* HEACTP-DOPO and aluminum diethylphosphinate synergistic flame retardant epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(4): 50-58.
- [30] LIAO Q L (廖庆玲), MA F M (马福民), FU Y J (付勇军), *et al.* Synthesis of DOPO-based reactive flame retardant containing maleimide structure and its effect on epoxy resin[J]. *Materials Science and Technology (材料科学与工艺)*, 2023, 31(3): 63-70.
- [31] GUO X F (郭晓峰). Synthesis and application of trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [32] XU M J, XU G R, LENG Y, *et al.* Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 123: 105-114.
- [33] WANG J H (王建航), XU Z Y (徐志彦), YE X L (叶小林), *et al.* Synthesis of flame retardant based on DOPS derivatives and properties of polylactic acid composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 396-402.
- [34] ZHANG J (张继), BIAN J C (边金彩), HE Z N (何珍妮), *et al.* Synthesis and application of oligohydroxypropyl ethyl phosphate flame retardant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1913-1927.
- (上接第 2512 页)
- [19] ZENG L (曾琳), WANG Z J (王召君), HE Z Y (何志勇), *et al.* Enhancement of high hydrophilic camellia seed protein on soy protein gel and its mechanism[J]. *Food and Fermentation Industry (食品与发酵工业)*, 2022, 48(17): 150-158.
- [20] ZHAO R X, LIU X S, LIU W, *et al.* Effect of high-intensity ultrasound on the structural, rheological, emulsifying and gelling properties of insoluble potato protein isolates[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 85: 105969.
- [21] ZHAO Y L, XUE S Q, ZHANG X Y, *et al.* Improved gel properties of whey protein-stabilized emulsions by ultrasound and enzymatic cross-linking[J]. *Gels*, 2021, 7(3): 135.
- [22] HE Z D (何振东), YOU J Y (尤洁瑜), ZHANG L Y (张露妍), *et al.* Calcium chloride regulating the texture of *Ginkgo biloba* seed protein isolate/pectin composite gels[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 2034-2041.
- [23] QIAN Z, DONG S Z, ZHONG L, *et al.* Effects of carboxymethyl chitosan on the gelling properties, microstructure, and molecular forces of *Pleurotus eryngii* protein gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 145: 109158.
- [24] HU Y Y, LI C M, REGENSTEIN J M, *et al.* Preparation and properties of potato amylose-based fat replacer using super-heated quenching[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223: 115020.
- [25] NICOLAI T, DURAND D. Controlled food protein aggregation for new functionality[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013, 18(4): 249-256.
- [26] FARAG K W, DUGGAN E, MORGAN D J, *et al.* A comparison of conventional and radio frequency defrosting of lean beef meats: Effects on water binding characteristics[J]. *Meat Science*, 2009, 83(2): 278-284.
- [27] ZHOU L, YANG Y L, WANG J Y, *et al.* Effects of low fat addition on chicken myofibrillar protein gelation properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 126-131.
- [28] CHEN H Q, MAO L K, HOU Z Q, *et al.* Roles of additional emulsifiers in the structures of emulsion gels and stability of vitamin E[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99: 105372.
- [29] PEREIRA R N, SOUZA B W S, CERQUEIRA M A, *et al.* Effects of electric fields on protein unfolding and aggregation: Influence on edible films formation[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(11): 2912-2918.
- [30] HOQUE M S, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(1): 82-90.