

http://pmse.scu.edu.cn

## 硫元素在磷杂菲基阻燃环氧树脂中的作用

叶小林<sup>1</sup>, 许志彦<sup>1</sup>, 许松江<sup>1</sup>, 侯泽明<sup>1</sup>, 祁钰昭<sup>1</sup>, 宝冬梅<sup>1</sup>, 龙丽娟<sup>2</sup>,  
张道海<sup>1</sup>, 周国永<sup>1</sup>, 蔡晓东<sup>1</sup>, 文竹<sup>1</sup>, 吴中立<sup>1,3</sup>

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014;  
3. 辽宁工业大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:** 为了探讨硫元素在磷杂菲基阻燃环氧树脂中的作用, 将阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)按照不同添加量分别添加至环氧树脂(EP)中, 以4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂制备了阻燃复合材料。采用热重(TG)、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)、锥形量热(CONE)、热重-红外光谱分析(TG-IR)和扫描电镜(SEM)等手段, 对比研究了阻燃复合材料EP/DOPO和EP/DOPS的热稳定性、阻燃性能和成炭性能, 并深入分析了其阻燃机理。结果表明, 当DOPO和DOPS的添加量为10%时, EP/DOPO和EP/DOPS均达到UL-94 V-0级, LOI值分别为31.0%和30.6%; 两者的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)和平均质量损失速率(av-MLR)值均低于纯EP, 有效改善了EP的阻燃性能。而且, EP/DOPS的残炭量和阻燃性能均优于EP/DOPO, 归因于DOPS中P和S元素的协同阻燃, 能更好地促进基材脱水成炭, 增强其凝聚相阻燃作用。SEM和TG-IR分析结果表明, 阻燃剂DOPO和DOPS在气相和凝聚相共同发挥阻燃作用, 但以气相阻燃作用为主, DOPS在凝聚相发挥的阻燃作用优于DOPO。

**关键词:** 硫元素; 磷杂菲; 阻燃剂; 环氧树脂; 阻燃机理

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

作为三大通用热固性树脂之一, 环氧树脂(EP)具有优异的粘结性能、电绝缘性能、耐磨性能、化学稳定性和易于成型加工等特点<sup>[1-3]</sup>, 被广泛应用于各个领域。然而, EP的阻燃性能差, 在空气中就能燃烧, 燃烧时热释量大、火焰传播速度快, 同时产生大量有毒烟雾, 并且难以自熄, 这极大地限制了其在军工、航空、电子电器等领域的应用<sup>[4,5]</sup>。因此, 提高和改善EP的阻燃性能就显得十分必要。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种有机磷阻燃剂中间体, 具有稳定的刚性苯环结构, 其分子结构中的P—H具有很高的反应活性, 易与环氧基<sup>[6]</sup>、碳碳双键<sup>[7]</sup>、碳氮双键<sup>[8]</sup>、醛酮<sup>[9,10]</sup>等不饱和基团发生加成反应制得一系列DOPO衍生物。近年来, 科研人员开展了大量的将磷杂菲

基团引入EP的研究工作<sup>[11,12]</sup>。然而, 研究结果表明, DOPO衍生物虽然能够在一定程度上改善EP的阻燃性能, 但在燃烧过程中, 单一的磷杂菲阻燃剂以气相阻燃为主, 对阻燃效果的提升有限<sup>[13]</sup>。此外, 还有研究人员对DOPO的分子结构进行调整, 将磷氧双键替换为磷硫双键<sup>[14,15]</sup>, 得到新型磷杂菲阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS), 一方面, 引入硫元素可以增进磷的阻燃效果, 含有硫元素的化合物在高温下可以释放出H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等强酸, 促进基材脱水成炭, 可以增强凝聚相阻燃作用; 另一方面, P—H的反应活性增强, 使其更容易与不饱和基团发生加成反应, 利于生成各种DOPS衍生物<sup>[15]</sup>。关于硫元素在磷杂菲基阻燃环氧树脂中作用的研究, 则鲜有文献报道。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0244

收稿日期: 2022-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51863004, 52163001); 贵州省省级科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y211, ZK[2021]一般248, ZK[2022]216, 黔科合平台人才-CXTD[2021]005); 贵州省2018年度高层次创新型人才培养-千层次人才项目; 辽宁省博士启动基金(20180540110); 贵州省高等学校“绿色化学与资源环境创新团队”(黔教技[2022]13号); 贵州民族大学高分子复合材料工程研究中心(GZMUGCZX[2021]-01)

通讯联系人: 宝冬梅, 主要从事聚合物基阻燃复合材料的研究, E-mail: dongtian1314521@163.com

为了探讨硫元素在磷杂菲基阻燃环氧树脂中的作用,本文首先合成了阻燃剂 DOPS,再将阻燃剂 DOPO 和 DOPS 分别按照 5%, 7.5% 和 10% 的质量分数添加到 EP 中,得到阻燃复合材料 EP/DOPO 和 EP/DOPS; 然后通过热重(TG)、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)、锥形量热(CONE)、热重-红外光谱分析(TG-IR)和扫描电镜(SEM)等手段,研究了阻燃剂 DOPO 和 DOPS 对 EP 的热稳定性、阻燃性能和成炭性能的影响,并深入分析了其阻燃机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

DOPO: 工业级, 优缔贸易(上海)有限公司; DOPS: 实验室自制; 环氧树脂 E51: 工业级, 湖南岳阳巴陵石化有限公司; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS): 97%, 上海麦克林生化科技有限公司; 五硫化二磷: 99%, 成都科龙化工试剂厂; 四氢呋喃、无水乙醇: 分析纯, 重庆川东化工(集团)有限公司。

### 1.2 EP 复合材料的制备

首先, 根据文献[16]的合成方法制备 DOPS; 再取一定量 EP 加热使其熔化, 然后按照 Tab.1 中的配方分别加入阻燃剂 DOPO 和 DOPS, 搅拌均匀, 升温使阻燃剂 DOPO 和 DOPS 完全熔融在 EP 中。随之加入固化剂 DDS, 搅拌使体系呈透明状, 立即将烧杯放置于真空干燥箱中, 脱气, 倒入聚四氟乙烯模具中, 于 140 °C 固化 3 h, 再升温至 180 °C 固化 5 h。固化完全后, 冷却至室温, 脱模, 取出样条。DOPO 和 DOPS 的质量分数为 5%, 7.5% 和 10% 的复合材料分别记为 EP/DOPO-5%, EP/DOPS-5%, EP/DOPO-7.5%, EP/DOPS-7.5%, EP/DOPO-10% 和 EP/DOPS-10%。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 热重(TG):** 采用 TGA55 型热重分析仪(美

国 TA 公司)。样品量 5~10 mg, 在 N<sub>2</sub> 气氛下以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 600 °C, 气体流速为 60 mL/min。

**1.3.2 极限氧指数(LOI):** 采用南京炯雷仪器有限公司 JF-5 型氧指数测定仪, 按照 GB/T 2406.1-2008 标准进行测试。样条尺寸为(80±5) mm×(6.5±0.5) mm×(3.0±0.25) mm。

**1.3.3 垂直燃烧(UL-94):** 采用江苏卓恒测控技术有限公司 CZF-5 型垂直燃烧测定仪, 按照 GB/T 2408-2008 标准进行测试。样条尺寸为(125±5) mm×(13.0±0.3) mm×(3.0±0.2) mm。

**1.3.4 锥形量热(CONE):** 采用苏州阳屹沃尔奇公司 VOUCH 6810 型锥形量热仪, 按照 ISO 5660-1-2002 标准进行测试。样条尺寸(100±5) mm×(100±5) mm×(3±0.5) mm, 热流强度为 35 kW/m<sup>2</sup>。

**1.3.5 热重-红外光谱(TG-IR):** 采用 TG209F3&TENSOR27 热重-红外分析仪(德国 NETZSCH & Bruker)。称取 5~10 mg 样品, N<sub>2</sub> 气氛, 气体流速为 60 mL/min, 以 20 °C/min 升温速率从室温升温至 700 °C, 红外气体池的波数范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>。

**1.3.6 扫描电镜(SEM):** 对燃烧后的残炭进行 2 次真空喷金处理, 采用 QUANTA FEG 250 扫描电镜(美国 FEI 公司)对残炭形貌进行分析, 加速电压为 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂 DOPO 和 DOPS 对 EP 热稳定性的影响

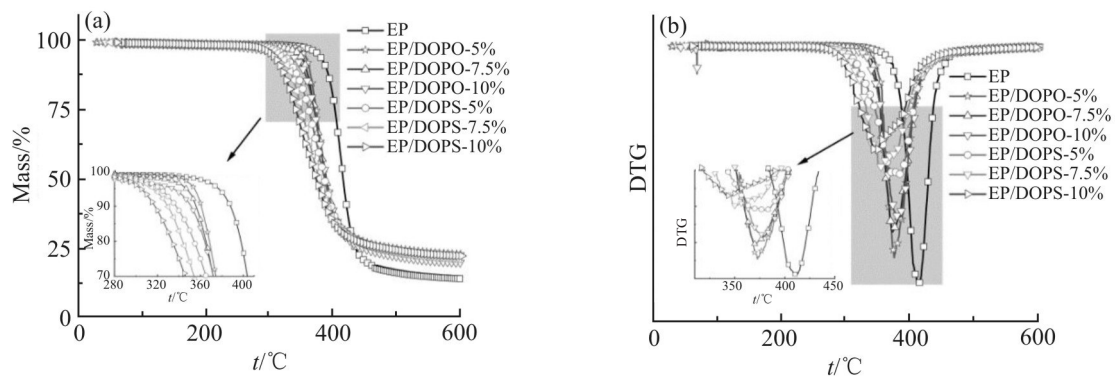
通过 TG 分析, 研究了阻燃剂 DOPO 和 DOPS 在 N<sub>2</sub> 气氛中对 EP 热稳定性的影响。由 Tab.2 与 Fig.1 可知, EP, EP/DOPO 与 EP/DOPS 均只有 1 个热降解阶段, 与纯 EP 相比, 复合材料 EP/DOPS 和 EP/DOPO 的 TG 曲线整体向低温方向移动, 其初始分解温度

Tab.1 Formulation of EP composites

Sample	w(P)/%	EP/g	DDS/g	DOPO/g	DOPS/g
EP	0	100	31.6	0	0
EP/DOPO-5%	0.72	100	31.6	6.93	
EP/DOPO-7.5%	1.08	100	31.6	10.67	
EP/DOPO-10%	1.44	100	31.6	14.62	
EP/DOPS-5%	0.67	100	31.6		6.93
EP/DOPS-7.5%	1.00	100	31.6		10.67
EP/DOPS-10%	1.34	100	31.6		14.62

Tab.2 TG and DTG data of EP and EP composites in N<sub>2</sub>

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	Char residues at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
EP	376.84	411.08	1.93	14.18
EP/DOPO-5%	354.53	371.99	1.69	21.77
EP/DOPS-5%	322.30	378.44	1.05	22.05
EP/DOPO-7.5%	346.73	369.88	1.52	21.15
EP/DOPS-7.5%	316.24	350.28	0.99	22.31
EP/DOPO-10%	334.50	377.66	1.39	20.01
EP/DOPS-10%	304.31	343.30	0.85	22.49

Fig.1 (a)TG and (b)DTG curves of EP and EP composites in N<sub>2</sub>

( $T_{5\%}$ )均低于纯EP,并且随着阻燃剂添加量的增大而降低。这是因为磷杂菲阻燃剂分子结构中的O—P—C不如C—C稳定<sup>[16,17]</sup>,所以阻燃剂DOPO和DOPS能在相对较低的温度下就开始分解,从而促使EP提前分解,导致EP复合材料的 $T_{5\%}$ 降低。此外,与纯EP相比,EP复合材料的最大热失重速率( $R_{\max}$ )有所降低,而且EP/DOPS下降得更明显,这可能是因为DOPS中的S元素提高了EP/DOPS的成炭性能,形成的炭层保护了底层基材不受外部热辐射

的破坏。由Tab.2可见,当阻燃剂DOPO和DOPS的添加量相同时,复合材料EP/DOPS在600 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭量均高于EP/DOPO,这主要是因为DOPS中的P和S元素存在共同作用,能更好地促进基材脱水成炭,增强了凝聚相阻燃作用,使其在凝聚相的阻燃能力优于DOPO。

## 2.2 阻燃剂DOPO和DOPS对EP阻燃性能的影响

常用LOI和UL-94测试来评价材料的阻燃性能。由Tab.3可见,纯EP的LOI值为22.2%,未能通

Tab.3 LOI and UL-94 results of EP and EP composites

Sample	LOI/%	UL-94		
		$t_i/t_f/s$	Dripping	Rating
EP	22.2		No	N.R.
EP/DOPO-5%	30.1	4.82/9.52	No	V-1
EP/DOPS-5%	28.5	6.63/12.71	No	V-1
EP/DOPO-7.5%	30.3	3.29/11.73	No	V-1
EP/DOPS-7.5%	28.8	6.63/9.43	No	V-1
EP/DOPO-10%	31.0	2.57/5.70	No	V-0
EP/DOPS-10%	30.6	1.81/5.92	No	V-0

Tab.4 Cone calorimeter test data of EP and EP composites

Sample	TTI/s	PHRR/ (kW·m <sup>-2</sup> )	THR/ (MJ·m <sup>-2</sup> )	TSR/ (m <sup>2</sup> ·m <sup>-2</sup> )	av-MLR/ (g·s <sup>-1</sup> )	av-CO <sub>2</sub> Y/ (kg·kg <sup>-1</sup> )	av-COY/ (kg·kg <sup>-1</sup> )
EP	75	1235.1	116.49	2250.92	0.060	4.39	0.42
EP/DOPO	68	490.12	89.72	2729.23	0.048	4.58	0.42
EP/DOPS	56	473.09	84.11	2205.10	0.041	4.89	0.36

notes: TTI—time to ignition; PHRR—peak heat release rate; THR—total heat release; TSR—total smoke release; av-MLR—average mass loss rate; av-CO<sub>2</sub>Y—average carbon dioxide yield; av-COY—average carbon monoxide yield

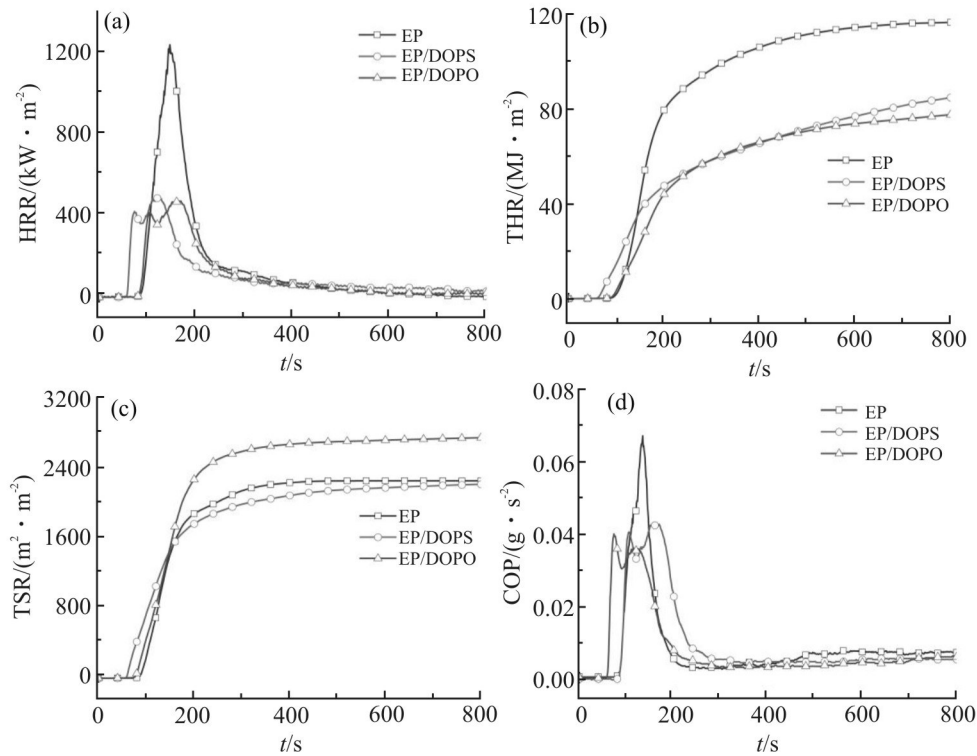


Fig.2 (a)HRR, (b)THR, (c)TSR and (d)COP curves of EP and EP composites

过UL-94测试;当阻燃剂DOPO和DOPS的添加量分别为10%时,均达到UL-94 V-0级,但在阻燃剂的添加量相同时,复合材料EP/DOPS的LOI值均低于EP/DOPO。在测试中发现,EP复合材料LOI测试后的残炭量均比纯EP高,且EP/DOPS的残炭量高于EP/DOPO,进一步说明,加入阻燃剂DOPO或DOPS可以有效改善EP在高温的成炭能力,而且在DOPS的结构中引入S元素后,能更好地促进基材脱水成炭,增强其凝聚相阻燃作用。

CONE被广泛用于评价聚合物材料的燃烧行为。为便于比较,选取EP/DOPO-10%和EP/DOPS-10%为研究对象(下文均用EP/DOPO和EP/DOPS表示)。点燃时间(TTI)、热释放速率峰值(PHRR)、总

热释放量(THR)、总烟释放量(TSR)、平均质量损失速率(av-MLR)、CO<sub>2</sub>平均释放量(av-CO<sub>2</sub>Y)、CO平均释放量(av-COY)等数据如Tab.4所示;热释放速率(HRR)、THR、TSR和CO释放速率(COP)曲线如图2所示。由Tab.4可知,与纯EP相比,EP复合材料的TTI缩短,说明加入阻燃剂后,阻燃复合材料更容易被点燃,这与TG测试结果一致。结合Fig.2(a), Fig.2(b)和Tab.4可知,在点燃后,纯EP的HRR有一个快速增长的过程,热释放速率很快达到峰值1235.1 kW/m<sup>2</sup>,而阻燃EP的PHRR值和THR值均明显降低,其中EP/DOPS的PHRR值和THR值降低得较多,EP/DOPO和EP/DOPS的PHRR值分别降低了60.32%和61.70%,THR值分别降低了22.98%和

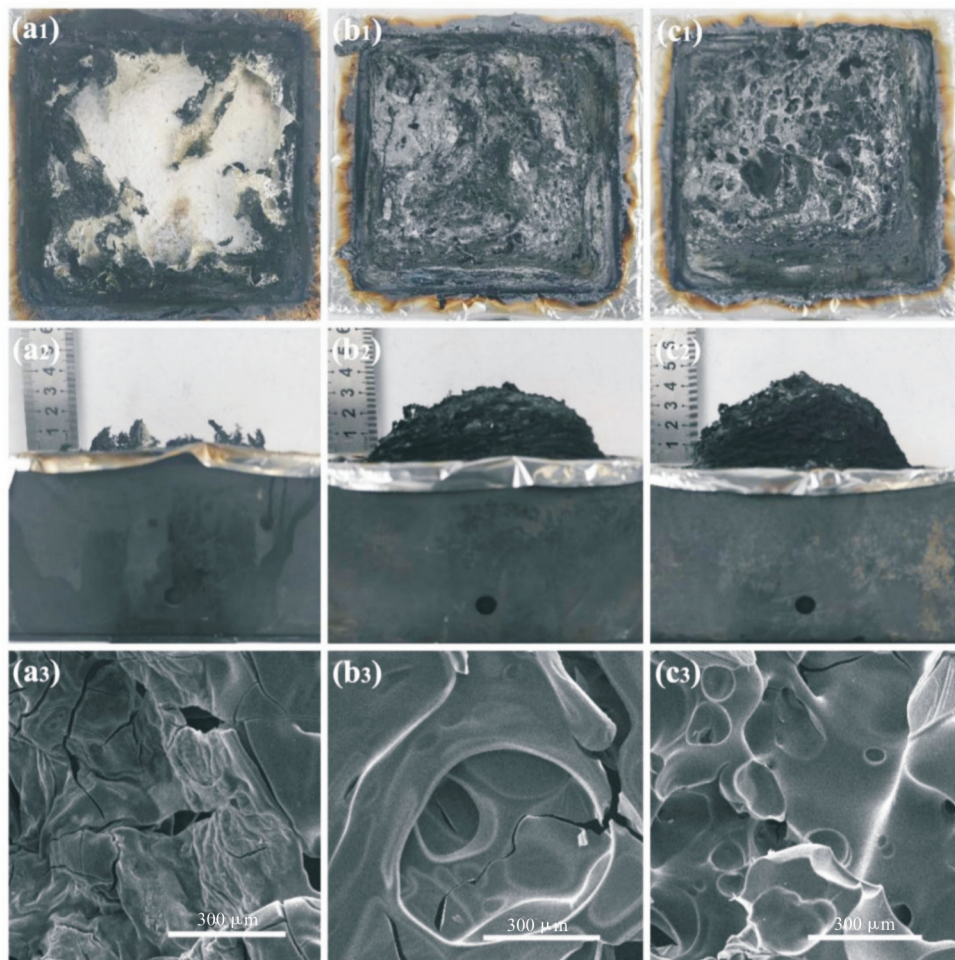
27.80%。这说明添加阻燃剂后,EP 复合材料燃烧形成的小分子可燃性气体减少,并且形成的炭层能够阻隔热量和可燃性气体的传递,因而导致 PHRR 和 THR 值明显降低。

从 Fig.2(c)和 Tab.4 可以看出,EP/DOPO 的 TSR 曲线高于 EP,而 EP/DOPS 的 TSR 曲线低于 EP,这可能是由于 DOPO 主要在气相发挥阻燃作用,而引入硫元素对基材的燃烧过程具有一定的抑烟作用,并且能够促进残炭的生成,提高其凝聚相阻燃作用。从 Fig.2(d)和 Tab.4 可知,EP/DOPO 和 EP/DOPS 的 COP 曲线均低于纯 EP;相比于纯 EP,EP 复合材料的 av-CO<sub>2</sub>Y 值有所升高,av-COY 值略有下降,说明 DOPO 和 DOPS 在气相中发挥了阻燃作用,其阻燃机理主要是燃烧产生的含磷自由基捕捉 H·, O· 或 HO· 等自由基<sup>[18]</sup>; av-MLR 值呈下降趋势,说明 DOPO 和 DOPS 的加入可有效减缓基材的热分解速

率和燃烧速度。

### 2.3 残炭分析

为了研究阻燃剂 DOPO 和 DOPS 对 EP 的凝聚相阻燃作用,对残炭表面的宏观和微观形貌进行分析。Fig.3 为残炭的数码照片和 SEM 图,从图中可以看出,纯 EP 几乎燃烧完全,底部锡箔纸已经烧穿,残炭量非常少,难以发挥隔热隔氧作用;在加入阻燃剂 DOPO 和 DOPS 后,残炭量明显增加,并且炭层膨胀完整,EP/DOPS 的炭层高度达到 4.5 cm 左右,高于 EP/DOPO 的炭层(3.5 cm),说明 DOPS 更有利于促进基材成炭。从 SEM 图可以看出,纯 EP 炭层表面粗糙,有许多高低不平的褶皱和裂痕;添加 DOPO 后,炭层虽仍有部分裂痕,但表面更加致密、连续、光滑,而 EP/DOPS 的炭层比 EP/DOPO 更为致密、连续,形成了蜂窝状结构、不规则孔洞、裂痕减少,致密的炭层能够更好地隔热隔氧,阻止基材进一步降



**Fig.3 Digital photos and SEM images of the char residues after cone calorimeter test**

(a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>), (c<sub>1</sub>): char residues of EP, EP/DOPO and EP/DOPS in vertical view; (a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>), (c<sub>2</sub>): char residues of EP, EP/DOPO and EP/DOPS in level vision; (a<sub>3</sub>), (b<sub>3</sub>), (c<sub>3</sub>): char residues of EP, EP/DOPO and EP/DOPS with magnification of 500 times

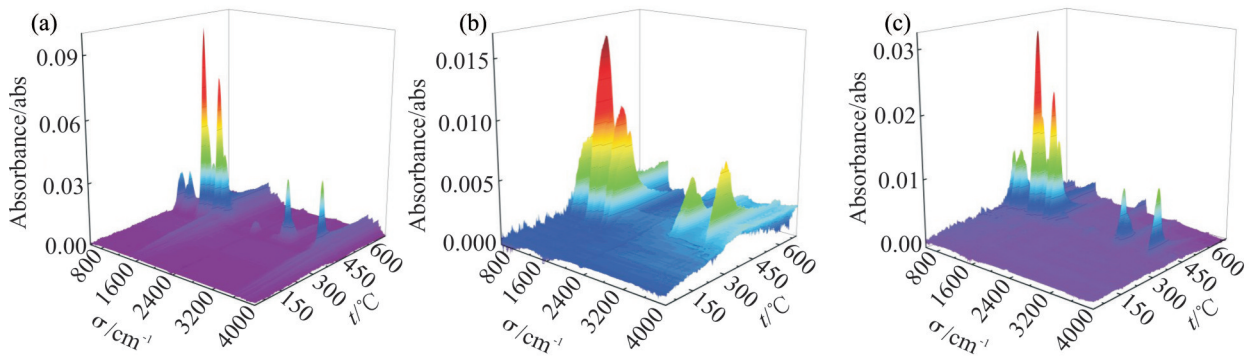


Fig.4 3D TG-IR spectra of (a) EP, (b) EP/DOPO and (c) EP/DOPS

解。综上所述,加入阻燃剂 DOPO 和 DOPS 后均能有效改善 EP 的成炭能力,并且 EP/DOPS 的成炭能力和炭层质量均优于 EP/DOPO,其主要原因是 EP/DOPS 在凝聚相中的阻燃作用优于 EP/DOPO。

#### 2.4 阻燃机理分析

TG-IR 常用来表征聚合物在热降解过程中释放的气相小分子产物,通过此手段可研究聚合物的热降解过程,从而分析其阻燃机理。从 Fig.4 和 Fig.5 可以看出,EP 与复合材料 EP/DOPO, EP/DOPS 具有类似的吸收峰:3650~3655  $\text{cm}^{-1}$  为水的吸收峰;2860~3655  $\text{cm}^{-1}$  为碳氢化合物的伸缩振动吸收峰;2300~2380  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_2$  的吸收峰;1710~1745  $\text{cm}^{-1}$  为羰基的吸收峰;1604  $\text{cm}^{-1}$ , 1508  $\text{cm}^{-1}$  和 1337  $\text{cm}^{-1}$  附近为芳香化合物的吸收峰;1373  $\text{cm}^{-1}$  附近为 S=O 的伸缩振动吸收峰;1262  $\text{cm}^{-1}$  和 1177  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—O 的伸缩振动吸收峰;1105  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{SO}_2$  的伸缩振动吸收峰;830  $\text{cm}^{-1}$ , 742  $\text{cm}^{-1}$  和 686  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  的弯曲振动吸收峰。

在 Fig.5(b) 和 Fig.5(c) 中 875~930  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了新的红外吸收峰,即含磷官能团的特征吸收峰。纯 EP 在 405  $^{\circ}\text{C}$  时开始分解,EP/DOPO 及 EP/DOPS 分别在 315  $^{\circ}\text{C}$  和 353  $^{\circ}\text{C}$  时开始分解,说明阻燃剂 DOPO

和 DOPS 的加入使基材的分解提前。在初始分解阶段,3 种材料释放气相产物的种类相似,均为水、碳氢化合物、羰基化合物、芳香化合物及 C—O 化合物。结合 Fig.5 可知,这些峰的强度大小顺序为 EP>EP/DOPS>EP/DOPO。EP/DOPO 在 315  $^{\circ}\text{C}$  刚开始分解时就出现了含磷官能团的特征吸收峰,EP/DOPS 在失重 10% (373  $^{\circ}\text{C}$ ) 时,在 878~933  $\text{cm}^{-1}$  出现含磷官能团的特征吸收峰。在 EP 燃烧过程中,这些含磷化合物主要在气相发挥阻燃作用。当温度分别升高到 432  $^{\circ}\text{C}$ , 381  $^{\circ}\text{C}$  和 413  $^{\circ}\text{C}$  时,EP, EP/DOPO 和 EP/DOPS 分别出现了最强吸收峰,说明此时材料的热降解速率达到最大值,随后各种吸收峰强度开始减弱,在 600  $^{\circ}\text{C}$  时大部分物质已经降解完全。

基于以上分析,复合材料 EP/DOPO 和 EP/DOPS 的阻燃机理如下:(1) 复合材料 EP/DOPO 和 EP/DOPS 中均含有 P 元素,在热解过程中释放出含磷自由基(如  $\text{PO}\cdot$ ,  $\text{HPO}_2\cdot$ ,  $\text{PO}_2\cdot$  等)来捕捉火焰中的活性自由基(如  $\text{H}\cdot$  和  $\text{HO}\cdot$ ),抑制了自由基链式反应,从而抑制燃烧过程;(2) 复合材料 EP/DOPO 和 EP/DOPS 在热解过程中会产生许多不燃性气体(如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  等),能够稀释氧气和可燃性气体的浓度,减缓燃烧反应的进行,在气相中含 P 化合物的猝灭

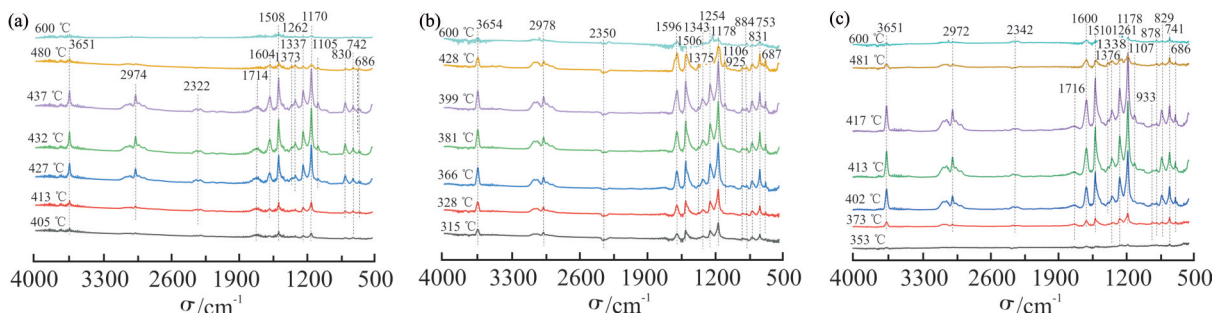


Fig.5 Absorbance of pyrolysis products of EP and EP composites at different temperatures  
(a):EP; (b): EP/DOPO; (c):EP/DOPS

效应以及不燃性气体的稀释效应共同作用,有助于产生“吹熄效应”;(3)2种复合材料在热分解早期阶段产生的磷酸和聚磷酸等强酸能促进基材脱水成炭,从而提高残炭量和炭层质量,交联的炭层通过隔氧隔热起到很好的屏蔽作用,保护内部基材,阻止其进一步燃烧。值得注意的是,EP/DOPS燃烧后会释放更多含硫化合物,部分与水结合生成硫酸等强酸,促进了复合材料残炭的形成。

### 3 结论

本文将阻燃剂 DOPO 和 DOPS 应用于 EP 中,比较了两者对 EP 的热稳定性、阻燃性能和成炭性能的影响,并深入分析了其阻燃机理,结论如下:(1)加入阻燃剂 DOPO 和 DOPS 后,促使 EP 提前分解,残炭量明显提高,并且 EP/DOPS 的残炭量高于 EP/DOPO;(2)阻燃性能研究表明,当阻燃剂的添加量为 10%时,EP/DOPO 和 EP/DOPS 均达到了 UL-94 V-0 级,LOI 值分别为 31.0%和 30.6%,两者的 HRR, THR 和 av-MLR 值均低于纯 EP;(3)残炭分析结果表明,阻燃剂 DOPO 和 DOPS 有效改善了 EP 的成炭性能,而且 EP/DOPS 的成炭能力和炭层质量均优于 EP/DOPO;(4)阻燃机理研究表明,EP/DOPS 燃烧后会释放更多的含硫化合物,部分与水结合生成硫酸等强酸,促进基材脱水成炭,DOPS 在凝聚相发挥的阻燃作用优于 DOPO。

#### 参考文献:

- [1] Zhu M H, Liu L, Wang Z Z. Mesoporous silica via self-assembly of nanozinc amino- tris- (methylenephosphonate) exhibiting reduced fire hazards and improved impact toughness in epoxy resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392:122343.
- [2] Gharieh A, Seyed M S. A systematic study on the synergistic effects of MWCNTs and core- shell particles on the physicomechanical properties of epoxy resin[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 1-11.
- [3] Huo S Q, Song P A, Yu B, *et al.* Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: recent advances and future perspectives[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114: 101366.
- [4] Qiu S L, Wang X, Yu B, *et al.* Flame- retardant- wrapped polyphosphazene nanotubes: a novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325:327-339.
- [5] 王志国, 梁兵, 刘徐越. 磷氮阻燃剂 PiP-DOPO 的制备及对环氧树脂的阻燃[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8): 149-153.  
Wang Z G, Liang B, Liu X Y. Preparation of phosphorus-nitrogen flame retardant PiP-DOPO and its flame retarded epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(8): 149-153.
- [6] Wang J Y, Qian L J, Huang Z G, *et al.* Synergistic flame-retardant behavior and mechanisms of aluminum poly-hexamethylenephosphinate and phosphaphenanthrene in epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 130: 173-181.
- [7] Yu T, Tuerdi T, Sheng C, *et al.* Phosphorus-containing diacid and its application in jute/poly(lactic acid) composites: mechanical, thermal and flammability properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 97: 60-66.
- [8] Zhang C H, Duan H J, Wan C, *et al.* Simultaneously improving the thermal stability, mechanical properties and flame retardancy of epoxy resin by a phosphorus/nitrogen/ sulfur -containing reactive flame retardant[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103108.
- [9] Liu Y L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac[J]. *Polymer*, 2001, 42: 3445-3454.
- [10] Qian L J, Qiu Y, Liu J, *et al.* The flame retardant group-synergistic-effect of a phosphaphenanthrene and triazine double-group compound in epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131:39709.
- [11] Long L J, Yin J B, He W T, *et al.* Influence of a phenethyl-bridged DOPO derivative on the flame retardancy, thermal properties, and mechanical properties of poly(lactic acid) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 10803-10812.
- [12] Sun J H, Qian L J, Li J. Toughening and strengthening epoxy resin with flame retardant molecular structure based on tyrosine [J]. *Polymer*, 2021, 230:124045.
- [13] Weng Z X, Senthil T, Zhuo D X, *et al.* Flame retardancy and thermal properties of organoclay and phosphorous compound synergistically modified epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 : 1-11.
- [14] Rakotomalala M, Ciesielski M, Zevaco T, *et al.* New phosphacyclic molecules and their application as flame retardants for epoxy resins[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2011, 186: 989-996.
- [15] 陈仕梅, 来方, 李霏, 等. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. *高分子学报*, 2017 (8): 1358-1365.  
Chen S M, Lai F, Li P, *et al.* Synthesis of flame retardant based on phosphaphenanthrene and flame retardancy study of epoxy resin modified by intumescent flame retardant system composed of ammonium poly-phosphate[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017 (8): 1358-1365.
- [16] 宝冬梅, 祁钰昭, 王建航, 等. 双基阻燃剂 HAP-DOPS 对聚乳酸热稳定性的影响[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 40 (5): 11-18.  
Bao D M, Qi Y Z, Wang J H, *et al.* The effect of flame retardant HAP- DOPS with double functional groups on the thermal stability of poly(lactic acid) [J]. *Journal of Guizhou Normal*

- University (Natural Sciences), 2022, 40(5): 11-18.
- [17] 魏振杰, 刘伟区, 李宏静, 等. 含磷有机硅杂化环氧树脂固化体系性能研究[J]. 高分子学报, 2012(2): 148-153.
- Wei Z J, Liu W Q, Li H J, *et al.* Properties of phosphorus-containing organic silicon/epoxy hybrid resin[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(2): 148-153.
- [18] 昌琪烽, 龙丽娟, 何文涛, 等. 一种桥链 DOPO 衍生物的合成及对聚乳酸的阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 30-35.
- Chang Q F, Long L J, He W T, *et al.* Synthesis of a type of bridged DOPO derivative and its application as flame retardant in poly(lactic acid) [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(5): 30-35.

## Effect of Sulfur Element on Flame-Retardant Epoxy Resin Based on Phosphaphenanthrene

Xiaolin Ye<sup>1</sup>, Zhiyan Xu<sup>1</sup>, Songjiang Xu<sup>1</sup>, Zeming Hou<sup>1</sup>, Yuzhao Qi<sup>1</sup>, Dongmei Bao<sup>1</sup>, Lijuan Long<sup>2</sup>, Daohai Zhang<sup>1</sup>, Guoyong Zhou<sup>1</sup>, Xiaodong Cai<sup>1</sup>, Zhu Wen<sup>1</sup>, Zhongli Wu<sup>1,3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China; 3. Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**ABSTRACT:** In order to investigate the effect of sulfur element on flame-retardant epoxy resin based on phosphaphenanthrene, flame-retardants 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO) and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide (DOPS) were added to EP according to the mass fraction of 5%, 7.5% and 10% respectively, and 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) was used as curing agent to prepare flame-retardant composites. Thermogravimetric analysis (TG), limiting oxygen index (LOI), vertical flame test (UL-94), cone calorimeter test (CONE), thermogravimetric-infrared spectroscopy analysis (TG-IR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to compare the thermal stability, flame retardancy and charring properties of EP/DOPO and EP/DOPS, and their flame retardancy mechanisms were analyzed. The results show that when the mass fraction of DOPO and DOPS is 10%, EP/DOPO and EP/DOPS reach UL-94 V-0, with LOI values of 31.0% and 30.6% respectively. The heat release rate (HRR), total heat release rate (THR) and average mass loss rate (av-MLR) of the two composites are lower than those of pure EP, which effectively improve the flame retardancy of EP. Moreover, the char residue and flame retardancy of EP/DOPS are better than those of EP/DOPO, which is attributed to the synergistic flame retardancy of P and S elements in DOPS, which could better promote the dehydration of substrate into carbon and enhance the flame retardancy of condensed phase. SEM and TG-IR results show that DOPO and DOPS have flame retardancy in both gas phase and condensed phase, but mainly in gas phase, and DOPS has better flame retardancy in condensed phase than DOPO.

**Keywords:** sulfur element; phosphaphenanthrene; flame retardant; epoxy resin; flame retardant mechanism