http://pmse.scu.edu.cn

含DOPO/吲哚的磺胺类化合物的合成及阻燃环氧树脂

许文迪，陆嘉怡，蔡博禹，王璐泽，罗钟琳，王标兵
（常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164）

摘要：以吲哚-3-甲醛、磺胺胍和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）为原料，合成了一种含DOPO/吲哚的磺胺类化合物(SIAD)，并制备了环氧树脂(EP)/SIAD复合材料。加入6% SIAD后，EP/SIAD-6复合材料通过UL-94 V-0等级测试，LOI值提升至32%，其峰值放热率(535 kW/m^2)、总热释放(64.2 MJ/m^2)和平均有效燃烧热(18.1 MJ/kg)值较纯EP分别下降了37.3%，33.6%和22.5%，呈现出良好的火灾安全性。SIAD通过释放出含磷自由基和不可燃性气体等起到气相阻燃作用，同时通过促进形成致密的连续炭层在凝聚相中起到阻燃作用。

关键词：环氧树脂；阻燃机理；磺胺类化合物
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0056-10

环氧树脂（EP）是一种优异的热固性塑料，其热稳定性好、机械稳定性高、黏合性和耐化学性优异，成为了5G通信、轨道交通等高端制造业不可或缺的基础材料[1]。然而，由石油基原料制成的EP本身易燃，限制了其在高防火性要求领域中的应用[2]。为降低EP发生火灾时给人们生命和财产带来的损失，通常采用阻燃剂来提高EP的耐火性能。过去，卤系阻燃剂因其成本低廉、易获得、阻燃效果佳的特点得到广泛应用，但含卤化合物在燃烧时容易产生有毒、易腐蚀的物质，危害人类安全并造成环境污染。从可持续发展的角度来看，开发绿色环保阻燃剂是必然趋势[3,4]。磷系阻燃剂作为一种绿色阻燃剂，具有低毒和阻燃高效的特点。9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）是一种常用的磷系阻燃剂，DOPO中的活性P—H键可与不饱和键如双键、环氧基等反应，制备出多种DOPO基阻燃化合物[5,6]。然而仅使用单一DOPO组分进行阻燃EP，需要极高的添加量。因此，研究者们利用DOPO中活性P—H键来引入其他阻燃元素（如硅、硫、氮和硼等）或者阻燃基团（如咪唑、三唑、三嗪等），以进一步提高磷基阻燃剂的效率[7-9]。含硫化合物一直以来都被用作阻燃剂或佐剂以促进其他阻燃元素的活性，特别是磷元素。可根据结构中硫元素的氧化水平，释放出含硫的不可燃气体（如SO_2）或促进基体的交联反应来体现阻燃活性[10]。磺胺胍中含有硫、氮元素及活性氨基基团，在构建高阻燃性能的含磷、硫、氮元素的DOPO基化合物方面具有巨大的发展前景。吲哚-3-甲醛具有刚性苯环结构和仲胺基团，在分子设计时引入能赋予化合物较高的热稳定性。本文以吲哚-3-甲醛、磺胺胍和DOPO为原料合成了一种含DOPO/吲哚的磺胺类化合物（SIAD），通过溶液浇注热固化方法制备了EP/SIAD阻燃复合材料。系统地分析了SIAD对EP/SIAD阻燃复合材料的固化行为、阻燃性、热稳定性、燃烧行为和力学性能的影响，进一步通过对复合材料热裂解气体和锥热测试后残炭的综合分析，揭示SIAD可能的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原材料

吲哚-3-甲醛(分析纯)、磺胺胍(分析纯)、DOPO

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0038
收稿日期：2023-05-04
通讯联系人：王标兵，主要从事高性能和功能化高分子材料研究，E-mail: biaobing@cczu.edu.cn

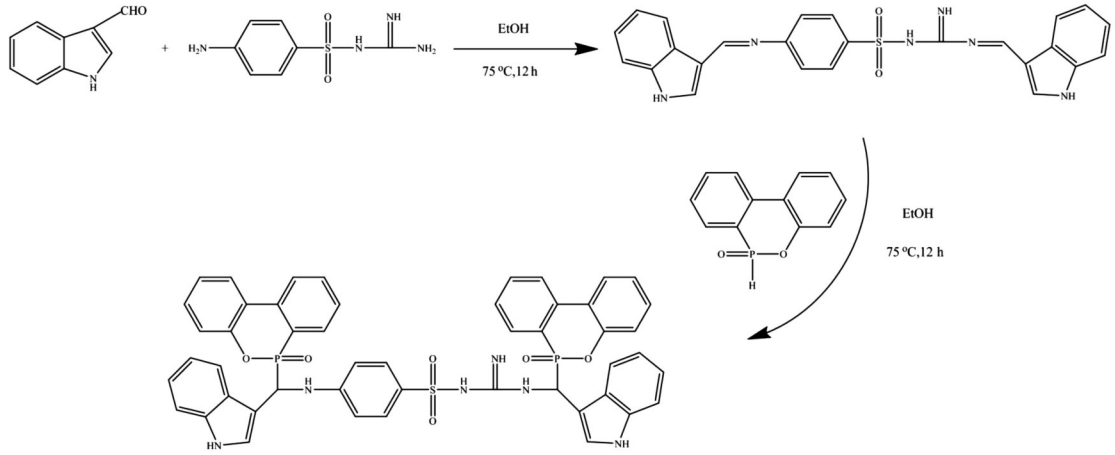


Fig. 1 Synthesis route of SIAD

Tab. 1 Curing formula table for pure EP and flame retardant EP materials

Sample	*m*(EP)/g	*m*(DDM)/g	SIAD	
			m/g	*w*/%
EP	40	10.4	0	0
EP/SIAD-1.5	40	10.4	0.77	1.5
EP/SIAD-3	40	10.4	1.59	3
EP/SIAD-4.5	40	10.4	2.37	4.5
EP/SIAD-6	40	10.4	3.22	6

(纯度97%)和4,4'-二氨基二苯甲烷(纯度99%)：购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；环氧树脂(E51): 杭州五会港胶粘剂有限公司；无水乙醇(分析纯)：国药集团化学试剂有限公司。

1.2　SIAD的合成

Fig.1为一锅法合成SIAD的路线示意图。将磺胺胍(SGD，0.02 mol，4.29 g)和250 mL无水乙醇加入配有磁力搅拌器和回流冷凝器的500 mL三口烧瓶中。升温至75 ℃使磺胺胍完全溶解后，加入吲哚-3-甲醛(3-IAld，0.04 mol，5.80 g)继续搅拌反应12 h以获得席夫碱中间体溶液。之后，将DOPO(0.04 mol，8.64 g)加入到所获得的席夫碱中间体溶液中，并在75 ℃继续搅拌12 h。将沉淀物过滤并用无水乙醇和去离子水各洗涤3次，随后将产物在真空干燥箱中100 ℃干燥12 h，得到白色粉末，产率73%。

1.3　阻燃环氧树脂材料的制备

阻燃环氧树脂材料的配方如Tab.1所示。首先，将纯EP加热至160 ℃，添加不同质量分数的SIAD，磁力搅拌混合均匀，随后将混合物降温至90 ℃添加DDM，再慢速搅拌直至完全溶解。最后，迅速趁热将混合物倒入提前预热至100 ℃的模具中，在烘箱中完成固化(100 ℃固化2 h，150 ℃固化3 h)。

1.4　测试与表征

1.4.1　红外分析(FT-IR)：采用溴化钾压片制备样品，使用美国PE SpectrumII傅里叶变换红外光谱仪(美国珀金埃尔默股份有限公司)进行测试。在500~4000 cm^{-1}的波数范围以及4 cm^{-1}的分辨率下，样品进行32次扫描测试。

1.4.2　核磁共振波谱分析(NMR)：取8 mg待测样品溶解在DMSO-d6中，采用AVANCE III 300M核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)表征氢谱和磷谱。

1.4.3　热重分析(TGA)：称取10 mg左右的待测样品，设置温度范围30~700 ℃，升温速率为10 ℃/min，在氮气氛围下，使用TGA 4000型热重分析仪(美国珀金埃尔默股份有限公司)进行分析。

1.4.4　UL-94垂直燃烧测试：将固化所得的板材锯

成130 mm×13 mm×3 mm的样条，每组配方10根样条，使用CZF-3型UL-94垂直燃烧测试仪（南京江宁分析测试有限公司）根据国标GB/T 2048-2008进行测定。

1.4.5 极限氧指数测试（LOI）：将固化所得的板材锯成130 mm×6.5 mm×3 mm的样条，每组配方5根样条，根据国标GB/T 2046.1-2008在HC-2型氧指数测试仪（南京江宁分析测试有限公司）进行测试。

1.4.6 锥形量热测试（CCT）：将固化所得的板材锯成10 mm×10 mm×3 mm的尺寸，每组配方3块板材，所有待测板材的质量约40 g。采用FTT-0242型锥形量热测试仪（英国Fire Testing Technology）进行测试，热辐射强度为35 kW/m^2，测试结果取3次平行测试的平均值。

1.4.7 热重-红外联用（TG-IR）：称取10 mg左右的样品，氮气氛围下在TGA 4000热重分析仪和Spectrum II红外光谱仪组成的系统上进行测试，设置温度范围30~250 ℃，温度设为10 ℃/min。

1.4.8 X射线光电子能谱（XPS）分析：取锥形量热测试过后的残炭外表面研磨成粉末，采用ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪（英国Oxford公司）进行分析。

1.4.9 拉曼光谱（LRs）分析：取锥形量热测试过后的残炭外表面研磨成粉末，采用DXR2XI型拉曼光谱仪（美国Thermo Fischer Scientific公司）进行分析。

1.4.10 动态力学热分析（DMA）：将固化所得的板材锯成40 mm×6 mm×3 mm，每个配方3根样条，采用DMA 8000动态热力学分析仪（美国珀金埃尔默股份有限公司）的三点弯曲模式进行测试。温度范围30~250 ℃、升温速率10 ℃/min、预压力0.02 N。

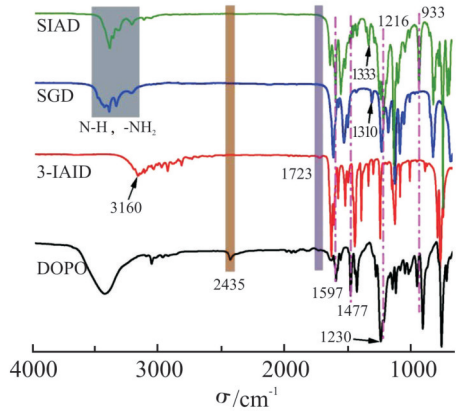


Fig. 2 FT-IR spectra of 3-IAld, SGD, DOPO and SIAD

2 结果与讨论

2.1 SIAD的结构表征

Fig.2给出了3-IAld，SGD，DOPO和目标产物SIAD的FT-IR谱图。可以看出，3146~3538 cm^{-1}的特征吸收峰对应的是—NH—和—NH$_2$—基团，SGD中的O=S=O键（1310 cm^{-1}）在目标产物光谱1330 cm^{-1}处同样显现。3-IAld中1723 cm^{-1}的—CHO基团以及

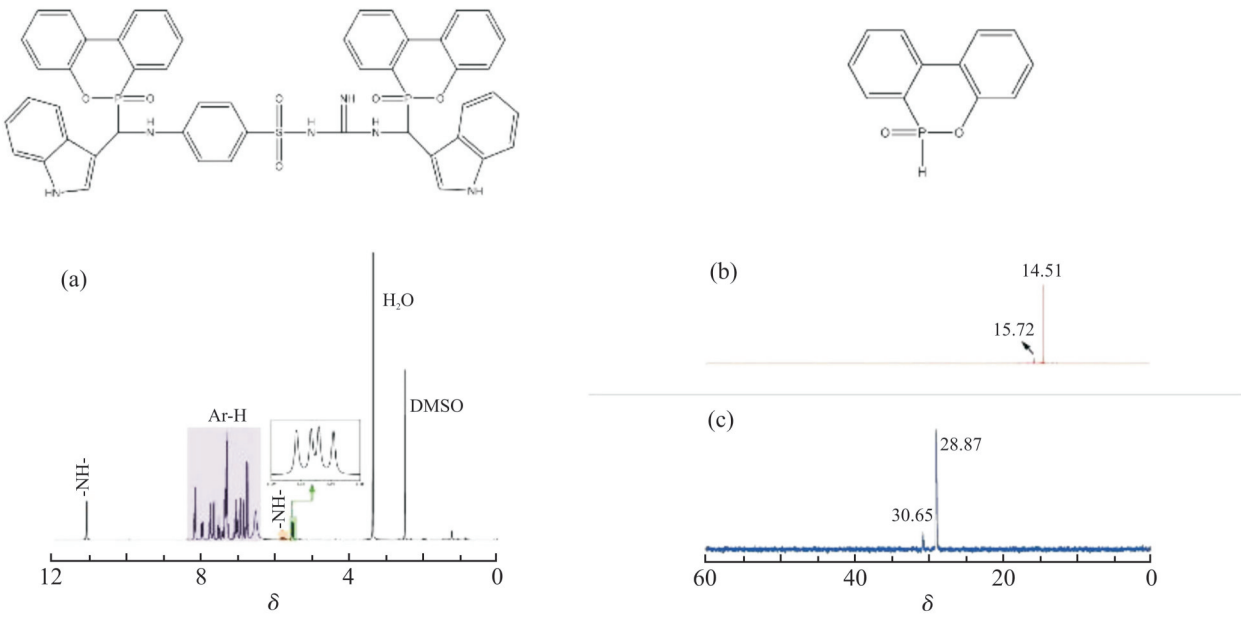


Fig. 3 (a)^{1}H-NMR spectrum of SIAD; (b)^{31}P-NMR spectrum of DOPO; (c)^{31}P-NMR spectrum of SIAD

DOPO中2435 cm^{-1}处的P—H键消失，同时在目标产物SIAD中能观察到一些含磷特征吸收峰，如P—C（1597 cm^{-1}，1477 cm^{-1}），P—O—C（1216 cm^{-1}，930 cm^{-1}）和P=O（1230 cm^{-1}），初步证实目标产物SIAD已成功合成。

Fig.3是3-IAld，SGD，DOPO和目标产物SIAD的^{1}H-NMR和^{31}P-NMR谱图。在SIAD的^{1}H-NMR谱图中，芳香族氢和杂环氢的信号峰位于δ6.40~8.34处，δ5.69~5.80和δ11.00~11.20处对应的是—NH—基团，δ5.42~5.56处的信号峰对应的是与手性碳相连的脂肪族—CH—基团。对比DOPO和SIAD的^{31}P-NMR谱图，由于SIAD结构中存在手性碳原子，SIAD在δ30.65和δ28.87处出现了2个信号峰[11]。基于以上分析，得出SIAD成功合成的结论。

2.2　阻燃性能分析

通过UL-94垂直燃烧和LOI测试研究SIAD对复合材料阻燃性能的影响，其详细数据列于Tab.3。纯EP易于点燃，且燃烧剧烈，未获得任何UL-94垂直燃烧等级，同时LOI值仅为25%。添加3% SIAD后，阻燃EP的阻燃性能明显提高，点火后能自动熄

Tab. 2　Flame retardant performance of flame retardant EP composites

Sample	m(SIAD)/g	UL-94(3 mm)			LOI/%
		($^{a}t_1$/$^{b}t_2$)/s	Driping	Rating	
EP	0	35/30	yes	no	25.0
EP/SIAD-1.5	0.77	13.6/9.3	no	V-1	29.6
EP/SIAD-3	1.59	10.9/2.4	no	V-1	30.0
EP/SIAD-4.5	2.37	7.8/3.5	no	V-1	31.4
EP/SIAD-6	3.22	1.5/2.4	no	V-0	32.0

a: average burning time of five splines burned at one time; b: average burning time of the secondary combustion of the five splines

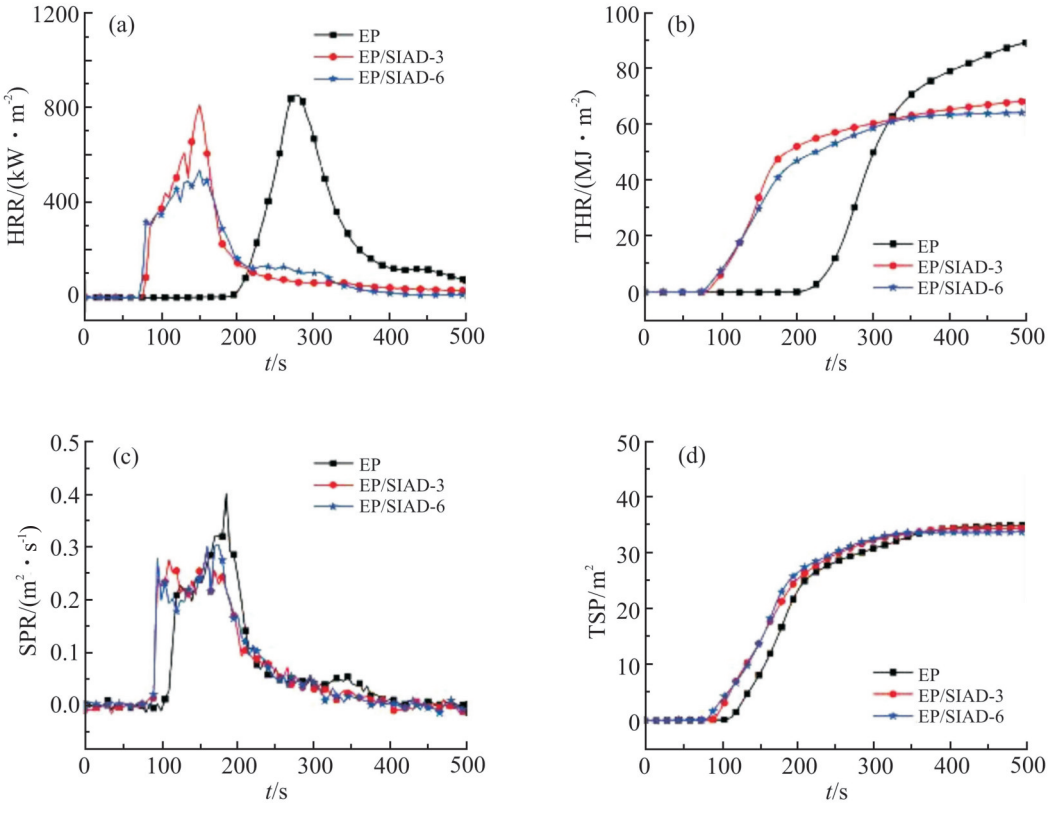


Fig. 4　(a)HRR, (b)THR, (c)SPR and (d)TSP curves of pure EP and flame retardant EP composites vs. time

Tab. 3 Specific data for cone thermal testing of pure EP and flame retardant EP composites

Sample	EP	EP/SIAD-3	EP/SIAD-6
pHRR/(kW·m^{-2})	853	812	535
THR/(MJ·m^{-2})	96.8	68.2	64.2
TSP/m^2	35.0	34.4	33.6
av-EHC/(MJ·kg^{-1})	23.3	19.6	18.1
av-COY/(kg·kg^{-1})	0.07	0.07	0.08
av-CO_2Y/(kg·kg^{-1})	1.87	1.89	1.67

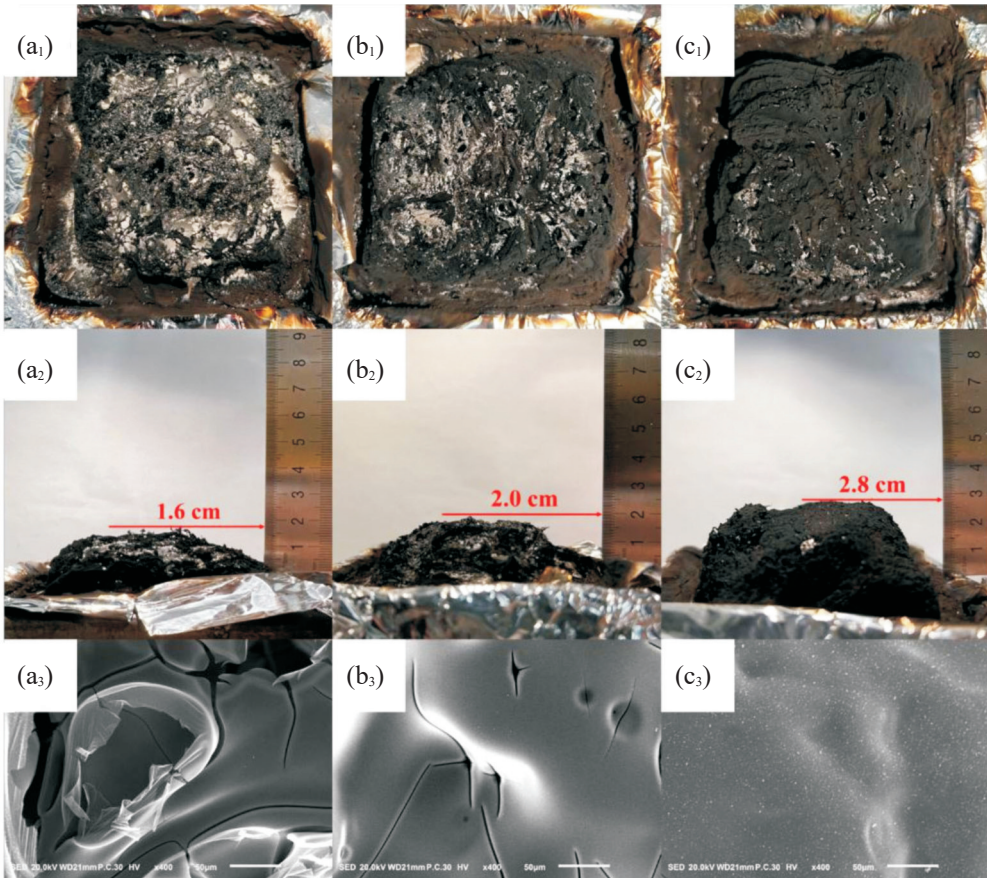


Fig. 5 Digital photographs and SEM photographs of (a)pure EP, (b)EP/SIAD-3 and (c)EP/SIAD-6 conical calorimetric test residual carbon

灭，达到了UL-94 V-1级别，LOI值也随之增至30%。当加入6% SIAD时，复合材料能在点火后迅速熄灭，通过了UL-94 V-0等级测试，其LOI值高达35%，表明SIAD的加入能显著改善EP的阻燃性能。

2.3 燃烧行为分析

采用锥形量热测试模拟了纯EP和EP/SIAD复合材料发生实际火灾时的燃烧行为。Fig.4给出了纯EP和EP/SIAD复合材料的热释放速率（HRR）、总热释放（THR）、烟生成速率（SPR）和总烟产量（TSP）随时间的变化曲线图，其他相关数据列于Tab.4。

火灾事故中释放出的热量是构成生命财产安全的最大威胁之一[12]。EP/SIAD复合材料的峰值放热率（pHRR）和总放热率（THR）随着SIDA加入量的增加均有所下降，EP/SIDA-6的pHRR值由纯EP的853 kW/m^{2}下降至535 kW/m^2，下降了37.3%，EP/SIDA-6的THR值由EP的96.8 MJ/m^{2}下降至64.2

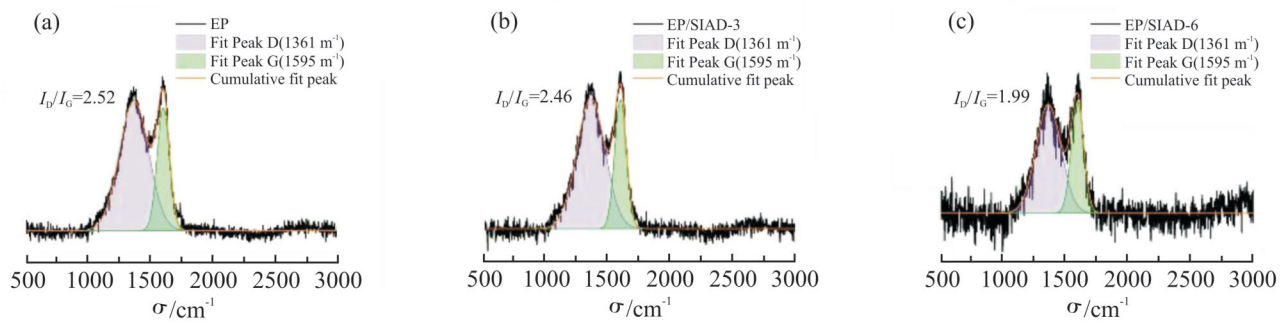


Fig. 6 Raman spectra of pure EP and flame retardant EP composite carbon residues
(a): EP; (b): EP/SIDA-3; (c): EP/SIDA-6

MJ/m^2，下降了33.6%。THR和pHRR的大幅下降表明SIDA能有效地减缓EP的燃烧速率和热释放。除了热量外，烟雾的释放也是火灾中的一个重要危险因素，EP/SIAD-6的总烟产量（TSP）为33.6 m^2，低于纯EP的35 m^2，说明SIDA具有抑烟效果。平均有效燃烧热（av-EHC）反映了燃烧过程中气相产物的燃烧程度，其值越低代表产生的不可燃气体越多。EP/SIAD-6的av-EHC从纯EP的23.3 MJ/kg降低到18.1 MJ/kg，下降了22.5%，说明SIAD具有良好的气相阻燃效果，av-COY值升高与av-CO_2Y值的降低说明残炭早期形成具有屏蔽作用，导致EP不完全燃烧。

2.4　锥形量热测试残炭分析

Fig.5为纯EP和EP/SIAD复合材料CCT后残炭的电子数码照片及SEM图像。纯EP点燃后剧烈燃烧，生成的残炭破碎脆弱，并未形成膨胀炭层，随着SIAD的加入，可以观察到残炭量明显增多并发生膨胀，炭层高度从纯EP的1.6 cm提高至EP/SIAD-6的2.8 cm。残炭的微观照片进一步显示，纯EP残炭表面有许多大孔和裂纹，在燃烧过程中不仅难以保护内部材料，还为热量和可能性挥发物提供了通道。随着SIAD的加入，尽管EP/SIAD-3的残炭表面仍有孔洞和裂纹存在，但数量明显减少；在SIAD质量分数为6 %时，EP/SIAD-6的残炭表面变得更致密、连续，可以阻挡基体内外部氧气、可燃性挥发物和热量的交换。

Fig.6是纯EP和EP/SIAD复合材料CCT残炭的拉曼光谱图。位于1361 cm^{-1}的D带和位于1595 cm^{-1}处的G带分别代表无序碳和有序碳，2个峰面积比（I_D/I_G）体现残炭的石墨化程度，I_D/I_G值越小，炭层石墨化程度越高。纯EP，EP/SIDA-3和EP/SIAD-6的I_D/I_G值分别为2.52，2.46和1.99，I_D/I_G值随着SIDA含量的增加而降低说明SIAD的引入提高了残炭结构的石墨化程度，使得残炭更加致密，可以更为有效地抑制燃烧中的热量传递。

Fig.7为纯EP和EP/SIAD-6复合材料残炭的XPS总谱图。可以看出，纯EP和EP/SIAD-6复合材料残炭都有C，N，O元素，不同的是，EP/SIAD-6复合材料残炭中还有P，S元素，证实P和S参与了残炭的形成。

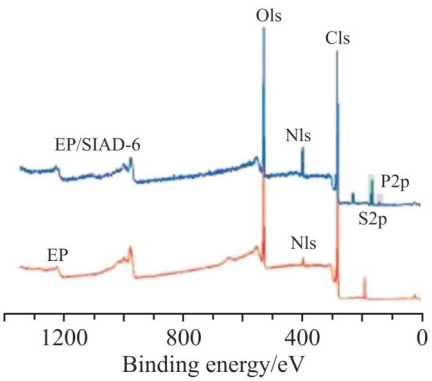


Fig. 7 Residual carbon XPS spectra after pure EP and EP/SIAD-6 conical calorimetry testing

Fig.8显示了EP/SIAD-6复合材料中C，N，O，P元素的XPS高分辨率光谱。C1s光谱图中在284.7 eV，286.5 eV和288.7 eV处出现了3个信号峰，分别归属于芳香族或脂肪族上的C—C/C—H键、C—O—C/P—O—C键和C=O键。N1s光谱图中在397.6 eV和399.5 eV处的2个典型峰属于C—N键和N=N键。O1s光谱图中，C=O键或P=O键位于531.8 eV处，C—O—C或C—O—P键中的—O—键位于532.7 eV处。P2p谱图中，位于132.4 eV处和133.4 eV处的信号峰归属于磷酸盐中的P—O—C键或P=O

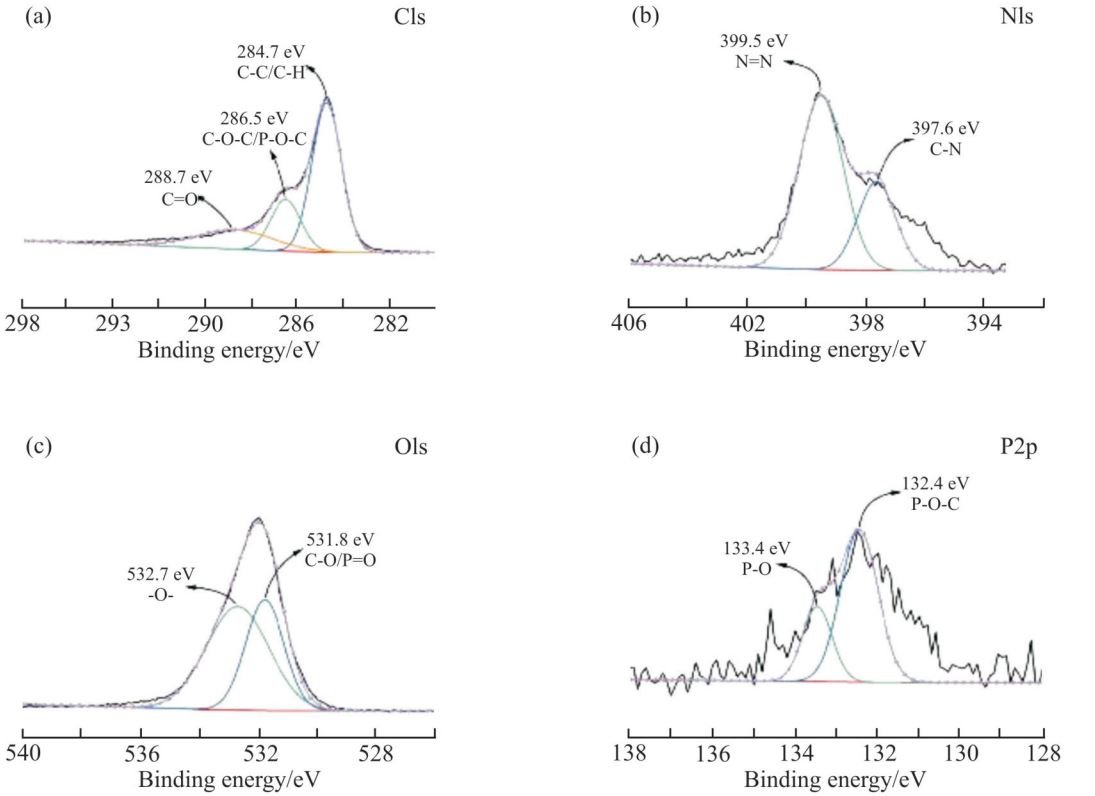


Fig. 8 High-resolution XPS spectra of (a)C1s, (b)N1s, (c)O1s, and (d)P2p of EP/SIAD-6 residual carbon

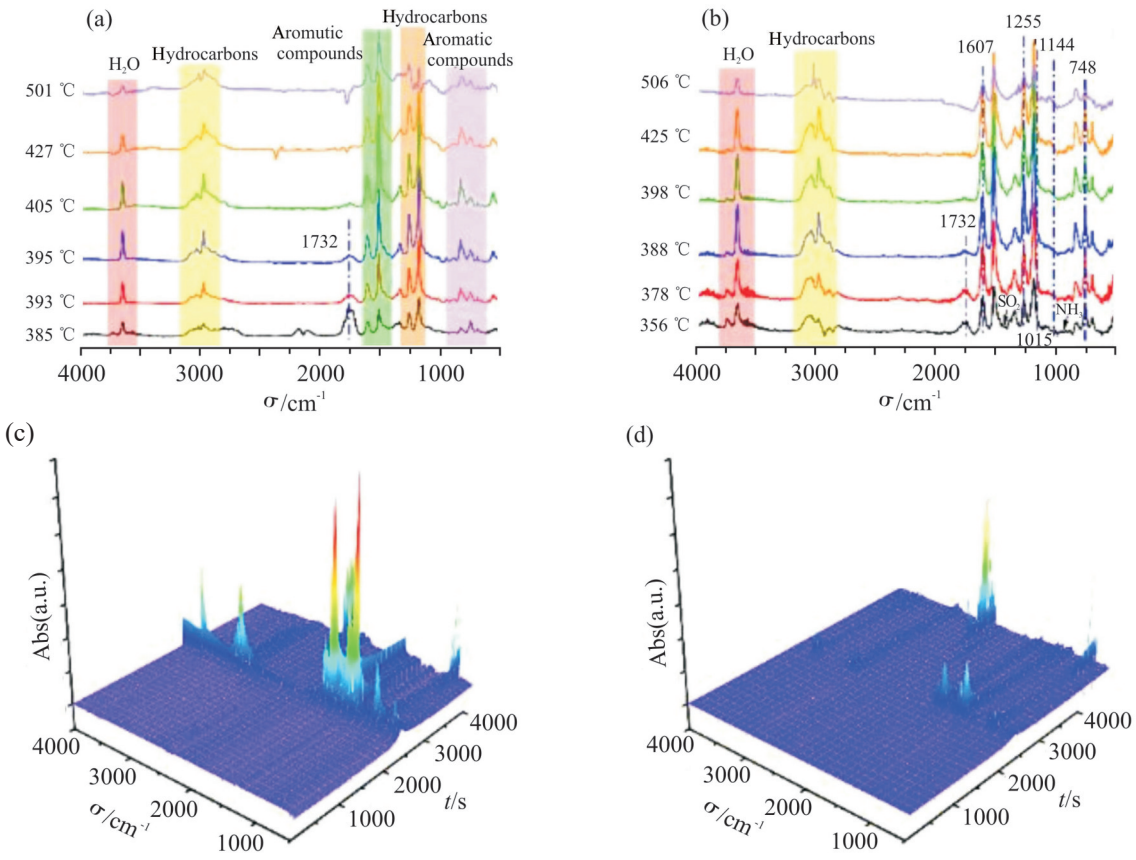


Fig. 9 FT-IR spectra of gaseous pyrolysis products of (a)EP and (b)EP/SIAD-6 at different temperatures; 3D TG-IR diagrams of (c)EP and (d)EP/SIAD-6 gaseous pyrolysis

键。以上结果表明，SIAD在燃烧过程中产生了含磷酸盐的物质，促进了EP的脱水炭化，形成了一层炭保护层。

2.5　阻燃EP复合材料的气相产物分析

采用TG-IR联用分析了纯EP和EP/SIAD-6复合材料热分解过程中的气相产物，Fig.9给出了不同温度时各气态热解产物的特征光谱图及3D TG-IR谱图。与纯EP相比，EP/SIAD-6复合材料中除了相同的H_2O（3600~3800 cm^{-1}）、脂肪族化合物（2800~3100 cm^{-1}）、芳香族化合物（3032 cm^{-1}，1600 cm^{-1}，1512 cm^{-1}，827 cm^{-1}）、双酚A中的C—O—C键和C—H键（1259 cm^{-1}，1175 cm^{-1}，1332 cm^{-1}）以及羰基的伸缩振动（1732 cm^{-1}）外，还在1604 cm^{-1}，1255 cm^{-1}和1050 cm^{-1}处出现新的吸收峰，分别对应P—O—Ph键、P—O键及P—O—C键，这也说明含磷组分在燃烧过程中释放到气相中，猝灭气相中的活性•OH和•H，破坏和抑制燃烧链式反应[13]。同时，新出现在950 cm^{-1}和1424 cm^{-1}处的信号峰分别归属于NH_3和SO_2，不易点燃的NH_3气体和不可燃的SO_2气体可以稀释气相的可燃气体，从而达到抑制火焰蔓延的目的[14]。观察3D TG-IR谱图，EP/SIAD-6复合材料的各气态吸收峰的强度均低于纯EP，这也说明SIAD可抑制气态热解挥发物的释放。

2.6　阻燃EP复合材料的阻燃机理

基于上述凝聚相残炭和热裂解气体分析，提出了如Fig.10所示的阻燃机理。EP/SIAD复合材料受热分解后，产生了SO_2，NH_3等不可燃气体，稀释了EP基体燃烧产生的可燃气体浓度和基体周围的O_2浓度，降低了气相上的燃烧强度。此外，SIAD结构中的DOPO基分解产生含磷自由基（•HPO和•PO），在燃烧过程中可以猝灭活性•OH和•H自由基，中断燃烧链式反应，从而阻止EP基体的燃烧。同时，在凝聚相中，SIAD分解产生的磷酸衍生物促进了炭层的生成并形成一层物理保护炭层，随着燃烧过程中气体的产生，炭层越发致密膨胀，从而阻止了EP基体内外的气体与物质交换。因此，SIAD在气相与凝聚相上都起到阻燃作用。

2.7　阻燃EP复合材料的动态力学性能

Fig.11为储能模量（E'）和损耗角正切（tanδ）随温度的变化曲线。tanδ峰值对应的温度定义为玻璃化转变温度（T_g）。环氧树脂的交联密度（v_e）可从橡胶弹性理论导出的方程中确定[15]

$$v_e=\frac{E'}{3RT} \tag{1}$$

式中：E'——储能模量；R——理想气体常数，8.314 J/(K · mol)，T——T_g+40 ℃的热力学温度，相关数据列于Tab.6。可以看到EP/SIAD复合材料的T_g随着SIAD含量的增加而增加，这是因为SIAD中存在苯

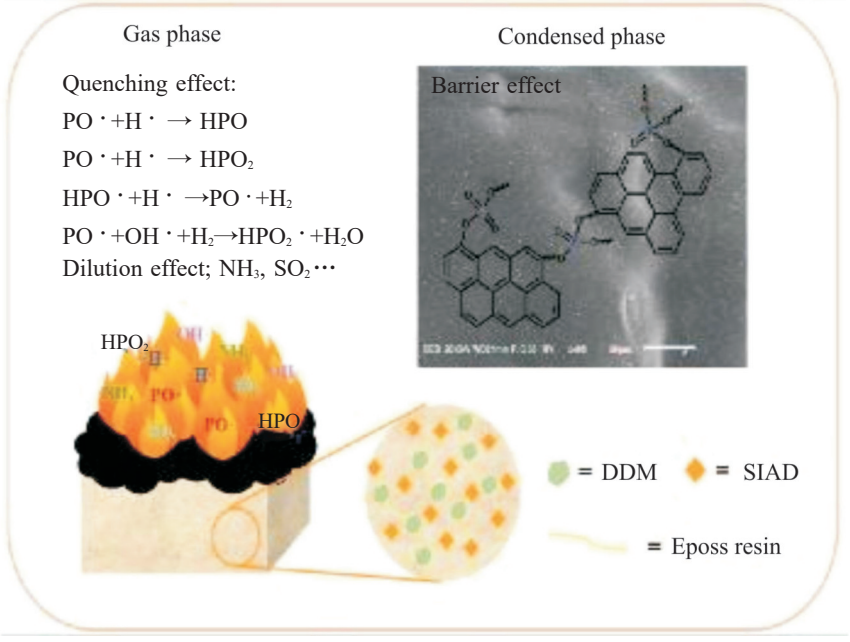


Fig. 10　Flame retardant mechanism of SIAD

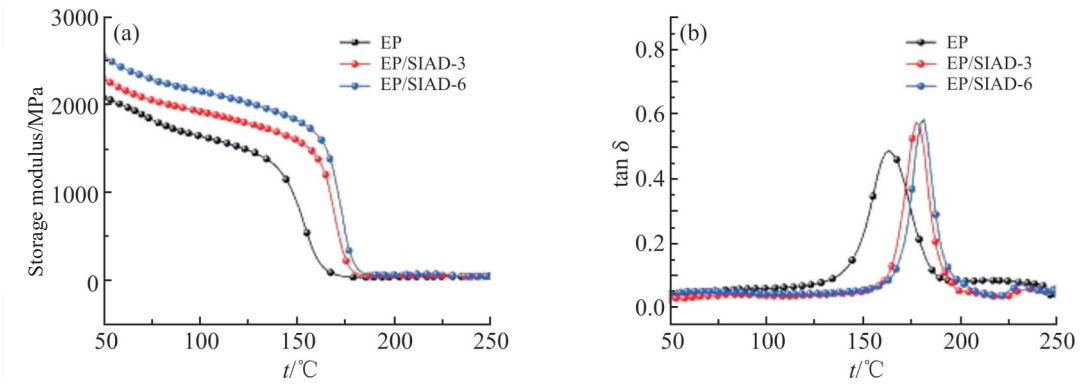


Fig. 11 (a)Energy storage modulus and (b)tanδ of pure EP and flame retardant EP composites with temperature

Tab. 4 DMA data related to pure EP and flame retardant EP composites

Sample	T_g/℃	E' at 50 ℃/MPa	E' at T_g+40 ℃/MPa	v_e/(mol·m^{-3})
EP	163.8	2082	37.52	3153
EP/SIAD-3	177.6	2296	55.59	4541
EP/SIAD-6	181.9	2549	71.45	5786

环、DOPO等刚性基团，刚性越大，T_g越高。交联密度也随着SIAD含量的增加而增加，因为SIAD引入EP基体后，SIAD结构的中氮原子与EP基体上的羟基形成氢键，可作为物理交联点，减小了自由体积，分子链运动受阻，刚性提升，这也是T_g进一步提高的原因。

3 结论

(1) 以吲哚-3-甲醛、磺胺胍和DOPO为反应原料，采用一锅法成功合成了一种含DOPO/吲哚的磺胺类化合物。

(2) SIAD质量分数为6%时，EP/SIAD-6复合材料通过UL-94 V-0级测试，LOI值为32%。同时，其PHRR，THR(64.2 MJ/m^2)和av-EHC(18.1 MJ/kg)值较纯EP分别下降了37.3%，33.6%和22.5%。表明SIAD兼具良好的阻燃和抑烟抑热效果，提高了材料的火灾安全性能。

(3) SIAD在燃烧过程中释放出不可燃气体和含磷自由基，起到气相阻燃作用，同时SIAD分解产生的磷酸衍生物促进形成物理性保护炭层，在凝聚相起到阻燃作用。

(4) SIAD在环氧树脂中的双相阻燃效果有效提高了环氧树脂的阻燃性，这项研究可以为环氧树脂阻燃改性提供新思路。

参考文献：

[1] 吕佳帅男, 狄凯莹, 蔡鹏麟, 等. 阻燃剂THPPA的合成及与埃洛石复配在环氧树脂中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 80-88.
Lü J S N, Di K Y, Cai P L, *et al*. Synthesis of flame retardant THPPA and application of compound with halloysite in epoxy resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 80-88.

[2] Howell B A, Daniel Y G. The impact of sulfur oxidation level on flame retardancy[J]. Journal of Fire Sciences, 2018, 36: 518-534.

[3] 卢林刚, 赵瑾, 苏祺, 等. 膨胀型阻燃剂/纳米CuO协同阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 63-70.
Lu L G, Zhao J, Su Q, *et al.* Intumescent flame retardant/nano CuO synergistic flame retardant epoxy resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10): 63-70.

[4] Huo S, Liu Z, Li C, *et al.* Synthesis of a phosphaphenanthrene/benzimidazole-based curing agent and its application in flame-retardant epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 163: 100-109.

[5] Zhang D, Chen L, Wang Y, *et al.* Synthesis of novel calixarene-based intumescent flame retardant and application of flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 51986-52000.

[6] Feng Y L, Wu W, Wang Z Y, *et al*. POSS-modified ammonium

polyphosphate for improving flame retardant of epoxy resins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33: 1190-1201.

[7] Wang J, Zhou H, Wang Z, *et al.* Constructing hierarchical structure based on LDH anchored boron- doped g- C_3N_4 assembled with MnO_2 nanosheets towards reducing toxicants generation and fire hazard of epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 229: 109453.

[8] Li W, Zhang H, Hu X, *et al*. Highly efficient replacement of traditional intumescent flame retardants in polypropylene by manganese ions doped melamine phytate nanosheets[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 123001.

[9] Sui Y, Sima H, Shao W, *et al.* Novel bioderived cross- linked polyphosphazene microspheres decorated with FeCo- layered double hydroxide as an all-in-one intumescent flame retardant for epoxy resin[J]. Composites, Part B: Engineering, 2022, 229: 109463.

[10] Wang H, Li S, Zhu Z, *et al*. A novel DOPO-based flame retardant containing benzimidazolone structure with high charring ability towards low flammability and smoke epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 183: 109426.

[11] Pourchet S, Sonnier R, Ben- Abdelkader M, *et al*. New reactive isoeugenol based phosphate flame retardant: toward green epoxy resins[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7: 14074-14088.

[12] Huo S, Yang S, Wang J, *et al.* A liquid phosphaphenanthrene-derived imidazole for improved flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2: 3566-3575.

[13] Gong K, Yin L, Pan H, *et al.* Novel exploration of the flame retardant potential of bimetallic MXene in epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 237: 109862.

[14] Hou Z, Cai H, Li C, *et al.* A phosphorus/silicon/triazine-containing flame retardant towards flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52712.

[15] Flory P J. Molecular theory of rubber elasticity[J]. Polymer, 1979, 20: 1317-1320.

Synthesis of DOPO/Indole-Containing Sulfonamide Compounds and Their Flame-Retardant Epoxy Resins

Wendi Xu, Jiayi Lu, Boyu Cai, Luze Wang, Zhonglin Luo, Biaobing Wang

(*School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT: An DOPO/indole- containing sulfanilamide compound (SIAD) was synthesized using indole- 3- formaldehyde, sulfaguanidine and 9,10- dihydro- 9- oxa- 10- phosphophenanthrene- 10- oxide (DOPO) as raw materials, and the EP/SIAD composite was prepared. After the incorporation of 6% SIAD, the EP/SIAD- 6 composite passes the UL-94 V-0 testing and the LOI value is increased to 32%. Its pHRR (535 kW/m^2), THR (64.2 MJ/m2) and av-EHC (18.1 MJ/kg) values are decreased by 37.3%, 33.6% and 22.5%, respectively, as comparison with pure EP, it confirms that the composite has a good fire safety. SIAD acts as flame retardant in gas phase by releasing phosphate-containing free radicals and non-combustible gases, and also shows a flame retardant role in condensed phase by promoting the formation of dense continuous carbon layer.

Keywords: epoxy resin; flame retardant mechanism; sulfanilamide compound