http://pmse.scu.edu.cn

DOPS/TPT复配阻燃环氧树脂的性能

许松江[1]，祁钰昭[1]，胥 秋[1]，宦宣英[1]，宝冬梅[1]，张道海[1]
秦舒浩[2]，向宇姝[2]，张玉鹏[1]，谭 芳[1]
（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）

摘要：单一的磷杂菲或三嗪类阻燃剂的阻燃效果有限，为了提高阻燃剂在环氧树脂（EP）中的阻燃效率，将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS）与2,4,6-三苯氧基-1,3,5-三嗪（TPT）复配应用于EP中，通过协同阻燃作用来提高EP的阻燃性能，以期获得优异的阻燃效果。文中将DOPS与TPT进行复配，采用熔融共混法制备了阻燃EP复合材料。通过热重分析、垂直燃烧、极限氧指数、锥形量热和力学性能测试研究了复合阻燃剂DOPS/TPT对阻燃EP复合材料的热稳定性、阻燃性能及力学性能的影响，并采用扫描电镜、热重-红外光谱联用分析了材料的残炭形貌和热解气体，探究了其阻燃机理。结果表明，当阻燃剂的总添加量为9%，DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数为8%时，复合材料EP/DOPS/TPT的LOI值为30.5%，达到UL-94 V-0级，而且其平均热释放速率（av-HRR）、总热释放量（THR）值最低，其阻燃性能、成炭性能和力学性能均优于单独添加DOPS或TPT。从阻燃机理看，2种阻燃剂在气相和凝聚相发挥了协效阻燃作用，弥补了单一阻燃剂的不足，能够进一步提高阻燃效果。

关键词：9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物；2,4,6-三苯氧基-1,3,5-三嗪；复配；环氧树脂；协效阻燃
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0066-10

环氧树脂（EP）作为一种重要的热固性塑料，因其优异的力学性能、电绝缘性、耐腐蚀性及黏结性能[1,2]被广泛用于工程复合材料、电子电器、涂料和黏合剂等领域[3,4]。由于EP的极限氧指数（LOI）低，阻燃性能差，从而限制了其发展和应用，因此有必要对EP进行改性研究[5,6]。

近年来，磷杂菲和三嗪类阻燃剂作为环保型阻燃剂，因其阻燃性能优异、环境友好等优点而被应用于聚合物基材中[7~9]。邱勇将三-（DOPO-羟甲基苯氧基）-三嗪（Trif-DOPO）添加到EP体系中，制备了一种阻燃EP复合材料，当体系含P量为1.2%时，复合材料EP/Trif-DOPO的阻燃性能最佳，其LOI值为36.0%，达到UL-94 V-0级[10]。而含P量相同的复合材料EP/DOPO，LOI值为31.7%，仅达到UL94 V-1级。由此可见，磷杂菲和三嗪基团在EP中具有较好的协同阻燃效果。三嗪类阻燃剂主要通过分解吸热作用和分解过程中生成的不燃性气体稀释可燃物发挥阻燃作用[11]。而9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物（DOPS）中的硫元素可以增进磷的阻燃效果，含硫化合物在高温条件下可以释放出硫酸等强酸，可促进基材脱水成炭，增强凝聚相的阻燃效果[12~14]。因此，本文尝试将阻燃剂DOPS与TPT进行复配，以期在添加少量阻燃剂的情况下获得良好的力学性能，同时可以弥补单一阻燃剂存在的不足，利用协同阻燃效应获得性能优异的阻燃复合材料。

在本课题组前期探索的基础上[12~14]，本文确定阻燃剂的总添加量为9%，DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数分别为0，20%，40%，60%，80%和100%，将DOPS和TPT复配应用于EP中，研究了不同比例的DOPS和TPT对EP的热稳定性、阻燃性能

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0036
收稿日期：2023-04-29
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52163001，51863004)；贵州省省级科技计划项目(CXTD[2021]005)
通讯联系人：宝冬梅，主要从事聚合物基阻燃复合材料研究，E-mail: dongtian1314521@163.com

及力学等性能的影响，寻找最优复配比例，探究双基协同阻燃规律，并深入分析其阻燃机理。

1　实验部分

1.1　主要原料

环氧树脂E51：工业级，岳阳巴陵石化有限公司；DOPO：工业级，优缔贸易有限公司；DOPS，TPT（分子结构式见Fig.1）：实验室自制[10,13]；4,4'-二氨基二苯砜（DDS）：97%，麦克林生化科技有限公司。

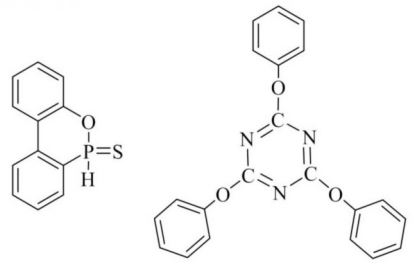


Fig. 1　Structural formula of flame retardant DOPS and TPT

1.2　EP复合材料的制备

控制阻燃剂总添加量为9%，DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数分别为0%，20%，40%，60%，80%和100%，将DOPS和TPT进行复配制备阻燃EP复合材料，配方设计如Tab.1所示。首先，向烧杯中倒入已提前预热的EP，将不同比例的阻燃剂添加到EP中，升温使阻燃剂完全熔融，边加热边搅拌。随后加入适量固化剂DDS，迅速搅拌均匀，使体系呈透明状，随即将烧杯置于真空烘箱中进行脱气。然后，将其倒入预热的模具中，在室温固化后放入烘箱中，按照140 ℃固化3 h，180 ℃固化5 h进行固化，固化完全后。取出模具冷却至室温，脱模后得到标准样条[13,14]。

1.3　测试与表征

1.3.1　垂直燃烧测试（UL-94）：采用垂直燃烧测试仪（CZF-5型，江苏卓恒测控技术有限公司）按照GB/T 2408-2021标准测试材料的垂直燃烧等级。样条规格为125(±5 mm)×13.0(±0.3 mm)× 3.0(±0.2 mm)。

1.3.2　极限氧指数测试（LOI）：采用全自动氧指数测试仪（JF-3型，南京江宁区分析仪器厂）按照GB/T 2406.2-2009标准测试材料的极限氧指数值。样条规格为80(±5 mm) ×6.5(±0.5 mm) × 3.0(±0.25 mm)。

1.3.3　锥形量热测试（CONE）：采用锥形量热仪（VOUCH-6810型，苏州阳屹沃尔奇公司）按照ISO 5660-1-2002标准测试材料的燃烧行为。辐射功率为35 kW/m^2，样条尺寸为100(±5 mm)×100(±5 mm) × 3(±0.5 mm)。

1.3.4　扫描电镜分析（SEM）：采用扫描电子显微镜(QUANTAFEG-250型，美国FEI公司)进行SEM分析（以20 kV的加速电压对燃烧后的残炭断口表面进行真空喷金处理）。

1.3.5　热重-红外光谱（TG-IR）分析：采用热重-红外光谱联用（TG209F3&TENSOR27型，德国NETZSCH & Bruker公司）进行分析。称取5~10 mg样品，升温速率20 ℃/min，气体流速60 mL/min，氮气气氛，室温~700 ℃；红外气体池的波数范围为500~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为12次。

1.3.6　力学性能测试：采用微机控制电子万能试验机（WDW-10C，上海华龙测试仪器公司）、摆锤冲击试验机（ZBC-4B，深圳市新三思计量技术有限公司）按照GB/T 1040.2-2006，GB/T 9341-2008以及GB/T

Tab. 1　Formulation design of flame retardant EP composites

Sample	*m*(EP)/g	*m*(DDS)/g	*m*(DOPS)/g	*m*(TPT)/g	*w*(P)/%	(DOPS mass fraction in DOPS/ TPT composite flame retardant)/%
S0	100	31.6			0.00	
S1	100	31.6	0	13.01	0.00	0
S2	100	31.6	2.60	10.40	0.24	20
S3	100	31.6	5.20	7.81	0.48	40
S4	100	31.6	7.81	5.20	0.72	60
S5	100	31.6	10.40	2.60	0.96	80
S6	100	31.6	13.01	0	1.20	100

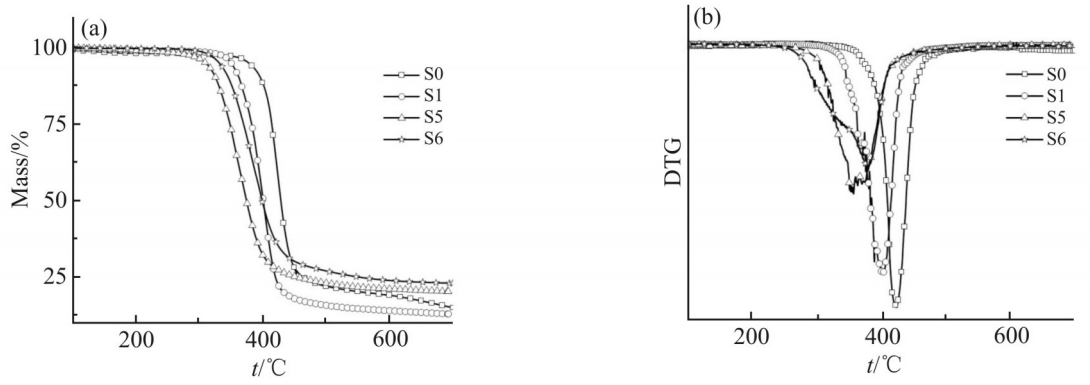


Fig. 2 (a)TG and (b)DTG curves of EP and its composites in N_2 atmosphere

Tab. 2 TG and DTG data of EP and its composites in N_2 atmosphere

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_p/℃	R_{max}/(%·℃$^{-1}$)	Char residue at 700 ℃/%
S0	378.3	411.1	1.93	15.09
S1	350.2	403.1	1.57	13.01
S5	310.1	356.5	1.03	20.41
S6	287.9	379.4	0.87	20.75

1843-2008标准进行测试。拉伸速率设定为50 mm/min，弯曲速率设定为2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 EP复合材料的热稳定性

为了研究阻燃剂DOPS，TPT和复合阻燃剂DOPS/TPT对EP热稳定性的影响，在N_2气氛下以10 ℃/min的升温速率对样品S0，S1，S5和S6进行热失重分析。Fig.2为EP及其复合材料在氮气气氛下的TG，DTG曲线，Tab.2为热失重分析相关数据。如Fig.2和Tab.2所示，纯EP（S0）的初始热分解温度($T_{5\%}$)为378.3 ℃，加入阻燃剂后，阻燃体系的$T_{5\%}$都降低了。S6的$T_{5\%}$降低至287.9 ℃，降低了90 ℃，主要是因为阻燃剂DOPS的热稳定性低，易发生降解，同时DOPS的酸性促进了EP的降解，导致S6的热降解温度提前；其残炭量的显著提高可能是因为DOPS中的S增进了P元素的阻燃效果，更好地促进了基材脱水成炭，增强了凝聚相阻燃作用。S1的$T_{5\%}$为350.2 ℃，仅降低约28 ℃，这主要是因为三嗪环张力较小，分子中的C=N键十分稳定，故S1的$T_{5\%}$与纯EP（S0）差别不大，且TPT提前分解产生的吸热作用和分解过程中生成的不燃性气体稀释可燃物，从而发挥阻燃作用，进一步保护了基材。700 ℃时S0的残炭量为15.09%，S5和S6的残炭量分别为20.41%和20.75%，分别增加了35.26%和37.51%；与样品S6相比，样品S5的残炭略微降低，这可能是因为DOPS和TPT分别在凝聚相、气相发挥阻燃作用。优化DOPS和TPT的复配比例，有利于在气相和凝聚相最大限度地发挥阻燃作用，使磷杂菲和三嗪基团具有更优异的协同阻燃效果。

2.2 EP复合材料的阻燃性能

通过LOI和UL-94测试，探讨2种阻燃剂在基材EP中的阻燃效果。从Tab.3可知，纯EP（S0）的LOI值为22.2%，当阻燃剂的质量分数为9%时，单独添加TPT，有熔融物滴落，S1无阻燃等级，且LOI仅为24.1%；当单独添加9%的DOPS时，S6达到UL-94 V-1级，LOI值为30.6%。添加复合阻燃剂DOPS/TPT后，复配体系的阻燃性能明显提高。随着DOPS在复配体系中的质量分数逐渐增大，LOI值从24.1%提高至30.5%，UL-94级别从无等级逐渐提高至V-0级。当DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数为80%时，复合材料EP/DOPS/TPT达到UL-94 V-0级，LOI值高达30.5%，与单独添加9%的DOPS相比，LOI值基本一致，阻燃等级提升。即DOPS和TPT复配可以明显提高EP的LOI值和UL-94等级，当DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数为

80%时，复合材料EP/DOPS/TPT的阻燃性能最佳。

为了进一步探究复合材料的燃烧性能，将EP及其复合材料进行锥形量热测试，测试结果见Tab.4。如Tab.4所示，纯EP（S0）的点燃时间（TTI）达到了75 s，EP复合材料的TTI值均显著降低，其大小顺序为S0>S6>S1>S5。从Fig.3(a)可知，与纯EP（S0）相比，EP复合材料的av-HRR值均有所降低，其中复合材料S5下降幅度最大，下降了43.22%，表明DOPS和TPT复配对EP具有一定的协同阻燃作用，能减弱基材在燃烧过程中的火焰强度，抑制燃烧反应。从Fig.3(b)可以看出，纯EP的总热释放量（THR）为116.49 MJ/m^2，添加阻燃剂后，S1和S5的THR值逐渐降低，分别下降了3.01%和19.68%，复合材料的平均热释放速率（av-HRR）和THR值的降低可能与添加阻燃剂后凝聚相阻燃作用增强有关。与S2，S3和S4相比，复合材料S5的有效燃烧热（EHC）值最低，说明DOPS和TPT复配后使EP/DOPS/TPT复合体系的成炭能力提高，同时生成的不燃性气体稀释了可燃气体的浓度，抑制了基材的进一步燃烧。在燃烧过程中，形成的炭层阻止热量和氧气向材料内部传

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

Sample	LOI/%	UL-94				
		t_1/s	t_2/s	Dripping	Igniting	Rating
S0	22.2			no	no	N.R.
S1	24.1			yes	yes	N.R.
S2	28.6	25.83	10.89	no	no	N.R.
S3	30.4	12.60	15.12	no	no	V-1
S4	31.1	15.54	6.18	no	no	V-1
S5	30.5	4.36	4.55	no	no	V-0
S6	30.6	4.93	10.99	no	no	V-1

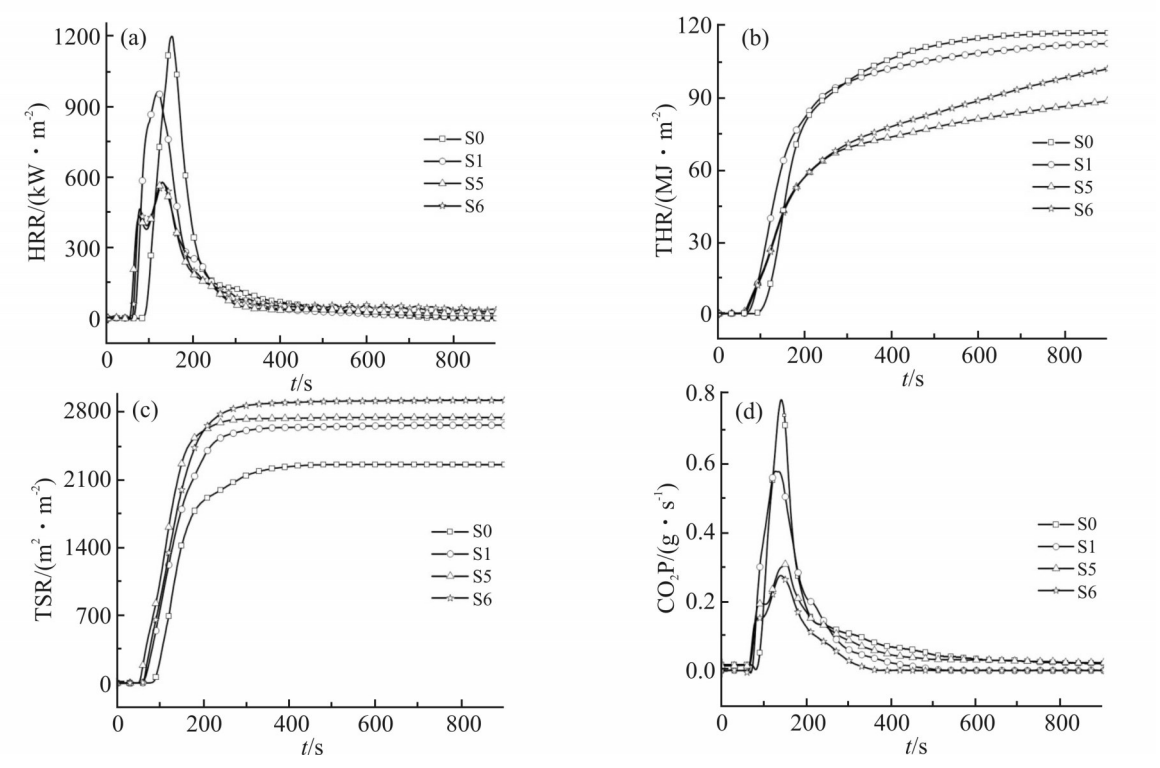


Fig. 3 (a)HRR, (b)THR, (c)TSR and (d)CO_2P curves of EP and its composites

递，减少了热量的释放，有效降低了材料的燃烧强度。由Fig.3(c)可见，只添加DOPS的复合材料S6的TSR值最高；但从Tab.4可见，S5的平均CO生成量（av-COY）和平均CO_2生成量（av-CO_2Y）均低于S0和S6，其原因可能是DOPS促使EP脱水成炭，形成了连续、致密的炭层，阻止了气体交换；而且通过燃烧释放的CO和CO_2稀释了炭层内部的氧气浓度，导致试样燃烧不充分，使得CO和CO_2的释放量明显降低。综合以上分析，与纯EP（S0）相比，EP/DOPS/TPT复合体系的HRR和THR值明显降低，CO和CO_2的释放量也明显降低，提高了EP复合材料的火安全性能。说明DOPS和TPT复配后，发挥了协同阻燃效应，提高了阻燃效果。

2.3 EP复合材料的残炭分析

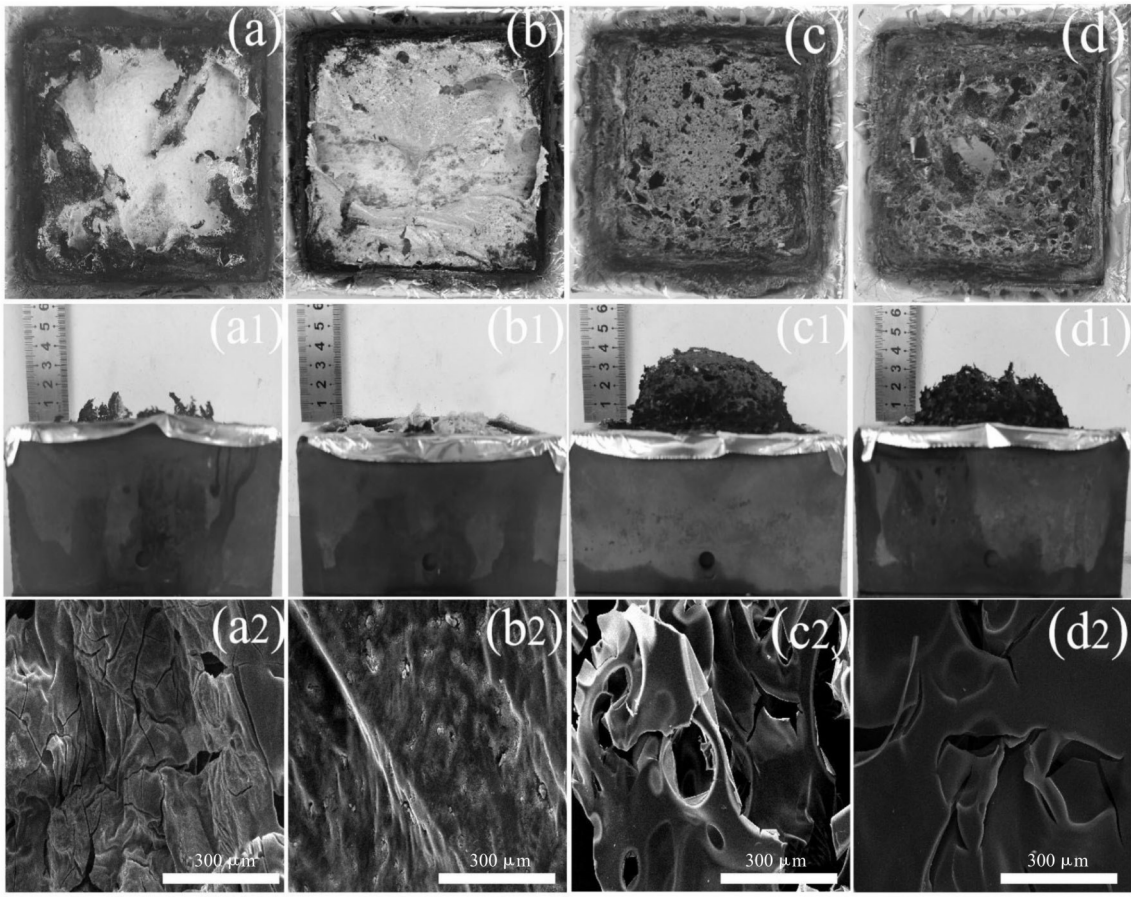


Fig. 4 Digital photos of char residues after cone calorimeter test of EP and its composites((a,a1)S0, (b,b1)S1, (c,c1)S5 and (d, d1)S6) and SEM images(500 times)((a2)S0, (b2)S1,(c2)S5, (d2)S6)

Tab. 4 CONE test data of EP and its composites

Sample	TTI/s	av-HRR /(kW·m^{-2})	THR /(MJ·m^{-2})	av-EHC /(MJ·kg^{-1})	av-COY /(kg·kg^{-1})	av-CO_2Y /(kg·kg^{-1})	(DOPS mass fraction in DOPS/TPT composite flame retardant)/%
S0	75	218.88	116.49	30.67	0.4187	4.39	
S1	58	200.96	112.78	29.99	0.0049	2.59	0.00
S2	55	197.71	107.82	31.47	0.0051	2.46	20.00
S3	55	168.64	101.03	32.34	0.0054	2.16	40.00
S4	52	143.90	97.56	33.14	0.0053	1.78	60.00
S5	49	124.28	93.56	31.07	0.0052	1.14	80.00
S6	59	130.16	119.20	35.28	0.5331	3.80	100.00

为了研究EP复合材料的凝聚相阻燃作用，采用SEM对CONE测试后残炭的表面形貌进行分析，结果如Fig.4所示。纯EP（S0）燃烧后的锡箔纸已经烧穿，几乎没有剩余的残留物；在添加阻燃剂TPT，DOPS和DOPS/TPT后，复合材料燃烧后形成的膨胀炭层明显增加。Fig.4(b)中样品S1形成的残炭量很少且残炭结构不规整，残炭中间有一条明显的横向裂痕。S1与样品S5，S6相比，其表面被气体冲破的孔洞较少，说明TPT单独阻燃EP时，TPT只能通过热裂解释放出苯氧自由基和氨气等不燃性气体发挥阻燃作用，无法通过促进EP成炭将三嗪结构锁入残炭结构中，因此无法提高EP基材的残炭强度[15]。样品S6在燃烧后形成的炭层薄且结构较疏松易塌落，残炭量不足进一步造成隔热隔氧效果差；而S5燃烧后形成的膨胀炭层比较规整，主要是因为DOPS在高温分解产生的含硫化合物可以释放出H_2SO_4等强酸，促进基材脱水成炭，增强了凝聚相阻燃作用，正好弥补了TPT在此方面的不足，这充分说明DOPS、三嗪基团共同作用时才能赋予EP优异的成炭性能。因此，在此复配阻燃体系中，DOPS和TPT共同发挥作用，有效阻隔了热量，基材获得的热量减少，进而降低了THR和R_{max}值。

2.4　EP复合材料的热重-红外分析

通过TG-IR研究EP及其复合材料在热降解过程中释放的气相产物。EP及其复合材料在氮气气氛下的三维TG-IR图如Fig.5所示，发现谱图中出现相似的特征吸收峰。3651 cm^{-1}附近为O—H伸缩振动吸收峰，2784~3125 cm^{-1}处为碳氢化合物的伸缩振动吸收峰，2322 cm^{-1}处为CO_2的吸收峰，1734 cm^{-1}为C=O的吸收峰，1596 cm^{-1}，1506 cm^{-1}和1421 cm^{-1}附近为芳香族化合物的吸收峰，1377 cm^{-1}，1359 cm^{-1}，1258 cm^{-1}和1179 cm^{-1}附近为C—O的吸收峰[16]，1339 cm^{-1}附近为S=O的伸缩振动吸收峰，1105 cm^{-1}附近为SO_2的伸缩振动吸收峰[17]，830 cm^{-1}，747 cm^{-1}及691 cm^{-1}附近为C_{Ar}—H的弯曲振动吸收峰[18]，这些吸收峰的出现证实了磷杂菲、三嗪基团和芳香环结构的存在。不同的是，与纯EP相比，随着温度升高，阻燃EP的CO，CO_2吸收峰强度明显降低，与Fig.3，Tab.4相

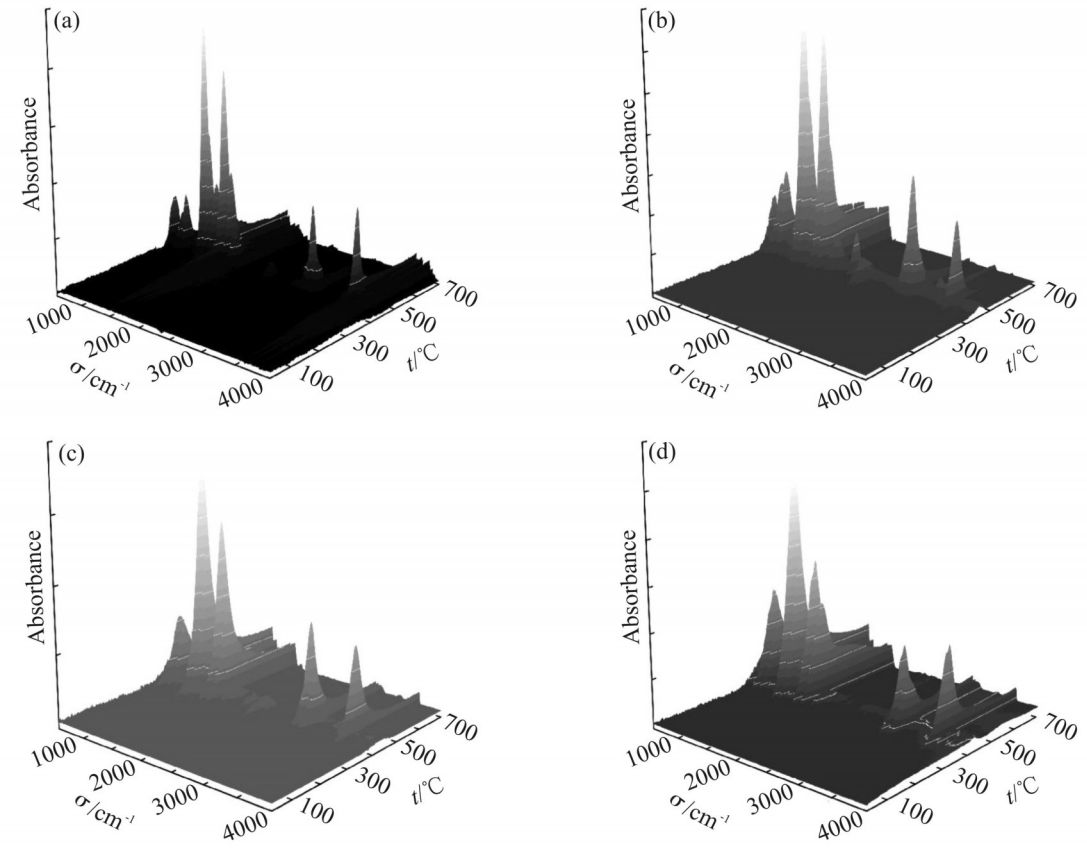


Fig. 5　3D TG-IR spectra of EP and its composites
(a): S0; (b): S1; (c): S5; (d): S6

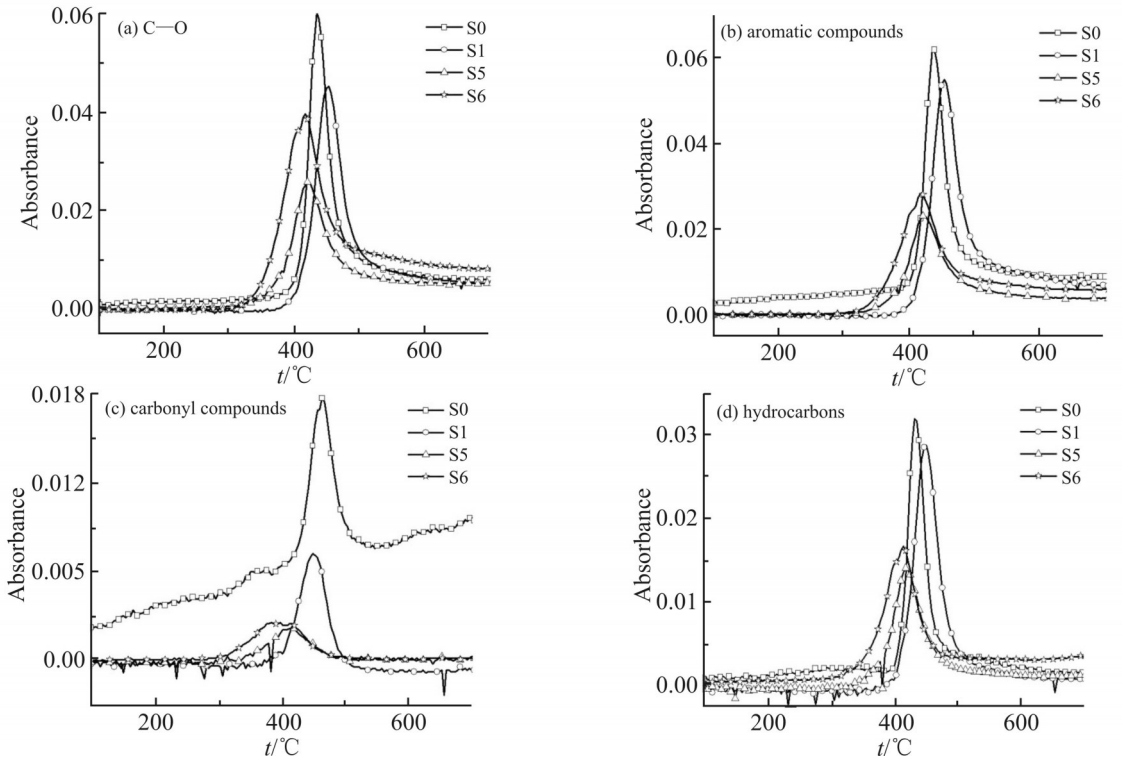


Fig. 6 Release strength of gas phase decomposition products of EP and its composites

Tab. 5 Mechanical properties of EP and its composites

Sample	Tensile strength /MPa	Bending strength /MPa	Notched izod impact strength /(kJ· m^{-2})
S0	72.46±1.89	112.91±2.05	5.89±0.41
S1	27.05±1.05	60.35±2.72	4.76±0.93
S5	60.50±0.14	160.03±2.52	3.46±0.29
S6	43.97±0.78	92.03±1.20	5.25±0.27

互验证。Fig.6(c)在869~974 cm^{-1}处出现含磷化合物(P—O—C,P—O—Ph等)的特征吸收峰[19],说明含磷化合物在较低温度热解释放的·PO,·HPO_2,·PO_2等自由基捕捉了·H和·OH等活性自由基,中断了链式燃烧反应。

通过对比基材燃烧过程中1184 cm^{-1}(碳氧化合物)、1506 cm^{-1}(芳香族化合物)、1735 cm^{-1}(羰基化合物)和2975 cm^{-1}(碳氢化合物)4种气体的释放强度,结果如Fig.6所示。可以看出,加入DOPS,TPT和DOPS/TPT后,材料燃烧过程中可燃气体的释放强度均显著降低,其中复合材料S5的可燃性气体释放强度下降幅度最明显,可能是因为DOPS和TPT共同发挥阻燃作用,抑制了基材本身的分解,将部分碳氢化合物、芳香族化合物和羰基化合物保留在了凝聚相中,说明DOPS和TPT协同提高了EP的成炭性能。

2.5 EP复合材料的力学性能

EP及其EP复合材料的力学性能数据如Tab.5所示。纯EP(S0)的拉伸强度和弯曲强度分别为72.46 MPa,112.91 MPa,缺口冲击强度为5.89 kJ/m^2。S1,S5和S6的拉伸强度分别为27.05 MPa,60.50 MPa和43.97 MPa,与纯EP(S0)相比,分别下降了62.70%,16.51%和39.32%。S1,S6的弯曲强度均下降,其中S1仅为60.35 MPa,下降了46.55%;S6为92.03 MPa,下降了18.49%;而S5的弯曲强度为160.03 MPa,提升了41.73%。S1,S5和S6的缺口冲击强度分别为4.76 kJ/m^2, 3.46 kJ/m^2, 5.25 kJ/m^2, 分别下降了19.19%,41.26%和10.87%,这可能是由于TPT与基

材的相容性较差，当DOPS与TPT复配加入到EP后，部分TPT在基材中发生团聚造成应力集中，阻碍了EP分子链的运动，使得材料的韧性降低[20]。阻燃EP复合材料的缺口冲击强度下降幅度不明显，S5的拉伸强度较纯EP（S0）虽有所降低，但相比单独添加DOPS或TPT时的拉伸强度改善显著，原因是DOPS与TPT具有联苯、平面共轭刚性结构，在材料中可以起到物理交联作用，能够传递不同分子链所受的应力，出现应力集中现象，从而使材料的拉伸强度增大。复合材料S1，S6的弯曲强度较纯EP（S0）明显降低，而S5的弯曲强度提升很明显。综合来看，S5在具有较好的阻燃性能的同时，能够保持较好的力学性能。

3　结论

将阻燃剂DOPS，TPT和DOPS/TPT分别添加至EP中制备了6种阻燃复合材料，对比研究了EP及其复合材料的热稳定性、阻燃性能和力学等性能，确定了DOPS和TPT的最佳复配比例，探究了双基协同阻燃规律，并深入分析其阻燃机理。本文将为研发新型高效的阻燃EP复配体系提供借鉴，为EP的阻燃改性开辟新的途径。

（1）当阻燃剂的总添加量为9%，DOPS在复合阻燃剂DOPS/TPT中的质量分数为80%时，复合材料EP/DOPS/TPT的阻燃性能最好，LOI值为30.5%，达到UL-94 V-0级；而且其av-HRR和THR值最低，成炭性能最好，同时生成的不燃性气体稀释了可燃气体的浓度，能够更好地阻止热量和氧气向基材内部传递，可以有效降低基材的燃烧强度，而且其阻燃性能和力学性能均优于单独添加DOPS或TPT。

（2）从阻燃机理看，阻燃剂DOPS和TPT在气相和凝聚相共同发挥阻燃作用，弥补了单一阻燃剂的不足，能够进一步提高阻燃效果。

参考文献：

[1] 班大明, 徐春萍. 国内磷系阻燃剂在环氧树脂中的应用及研究进展[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2023, 41(3): 95-102.
Ban D M, Xu C P. Application and research progress of phosphorous flame retardants in epoxy resin [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Science Edition), 2023, 41(3): 95-102.

[2] Jin S L, Qian L J, Qiu Y, *et al*. High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166: 344-352.

[3] Zhang S, Jiang Y C, Sun Y Y, *et al*. Preparation of flame retardant and conductive epoxy resin composites by incorporating functionalized multi-walled carbon nanotubes and graphite sheets[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 2093-2101.

[4] Zhang Q Q, Yang S, Wang J, *et al*. A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: curing behavior, thermal degradation and flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 167: 10-20.

[5] Xu Y J, Shi X H, Lu J H, *et al*. Novel phosphorus-containing imidazolium as hardener for epoxy resin aiming at controllable latent curing behavior and flame retardancy[J]. Composites Part B, 2020, 184: 107673-107683.

[6] 王艺霏, 冯婷, 李亚, 等. 聚磷酸铵复合体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(5): 66-69.
Wang Y F, Feng T, Li Y, *et al.* Study on flame retardancy of epoxy resin by ammonium polyphosphate composite system[J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Science Edition), 2019, 37(5): 66-69.

[7] 马丽. 含三嗪环和磷杂菲基团的新型成炭剂的合成及其在PP中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
Ma L. Synthesis of a novel charring agent containing triazine ring and phosphaphenanthrene group and its application in PP[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.

[8] Wu H Y, Hu R, Zeng B R, *et al*. Synthesis and application of aminophenyl-striazine derivatives as potential flame retardants in the modification of epoxy resins[J]. Royal Society of Chemistry, 2018, 8: 37631-37642.

[9] Wirasaputra A, Yao X H, Zhu Y M, *et al*. Flame-retarded epoxy resins with a curing agent of DOPO-triazine based anhydride[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301: 982-991.

[10] 邱勇. 磷杂菲/三嗪双基化合物阻燃环氧树脂的性能与机理研究[D]. 北京: 北京工商大学,2015.

Qiu Y. Study on the properties and mechanism of flame retardant epoxy resin with phosphaphenanthrene / triazine double base compound [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2015.

[11] 李琳珊, 陈雅君, 鞠蕊, 等. 磷腈/三嗪双基分子复配阻燃聚乳酸[J]. 中国塑料, 2018, 32(3): 72-78.
Li L S, Chen Y J, Ju R, *et al*. Phosphazene/triazine double-base molecule compound flame retardant polylactic acid [J]. China Plastics, 2018, 32(3): 72-78.

[12] 许志彦, 侯泽明, 叶小林, 等. 双基协同阻燃环氧树脂HPCTP-DOPS/EP的性能研究[J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2187-2198.
Xu Z Y, Hou Z M, Ye X L, *et al.* Study on the properties of double-base synergistic flame retardant epoxy resin HPCTP-DOPS / EP[J]. Composite Materials, 2023, 40(4): 2187-2198.

[13] 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 X L, Xu Z Y, Xu S J, *et al.* The role of sulfur in phosphaphenanthrene-based flame retardant epoxy resin [J].Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38(11): 58-65.

[14] 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.* Effect of double-base flame retardant HAP-DOPS on thermal stability of polylactic acid[J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Science Edition), 2022, 40(5): 11-18.

[15] 钱立军, 邱勇. 磷杂菲三嗪双基化合物阻燃环氧树脂的量效关系[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(6): 88-92.
Qian L J, Qiu Y. Dose-effect relationship of phosphaphenanthroline triazine bis-based compounds flame retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Applications, 2013, 41(6): 88-92.

[16] Huo S Q, Zhou Z X, Jiang J W, *et al.* Flame-retardant, transparent,mechanically-strong and tough epoxy resin enabled by high-efficiency multifunctional boron-based polyphosphonamide[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131578-131593.

[17] Hong J, Wu T, Wu H Y, *et al.* Nanohybrid silver nanoparticles@halloysite nanotubes coated with polyphosphazene for effectively enhancing the fire safety of epoxy resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127087-127125.

[18] Qi Y, Weng Z H, Kou Y, *et al.* Synthesize and introduce bio-based aromatic s-triazine in epoxy resin: enabling extremely high thermal stability, mechanical properties, and flame retardancy to achieve high-performance sustainable polymers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126881-126892.

[19] Feng J B, Xu X D, Xu Z G, *et al*. One-pot, solvent and catalyst-free synthesis of polyphosphoramide as an eco-benign and effective flame retardant for poly(lactic acid) [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2020, 8: 16612-16623.

[20] 魏柯. 磷杂菲类阻燃剂的制备及其在聚乳酸中的应用[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
Wei K. Preparation of phosphaphenanthrene flame retardants and their application in polylactic acid[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.

Properties of DOPS/TPT Flame Retardant Epoxy Resin

Songjiang Xu[1], Yuzhao Qi[1], Qiu Xu[1], Xuanying Huan[1], Dongmei Bao[1], Daohai Zhang[1]
Shuhao Qin[2], Yushu Xiang[2], Yupeng Zhang[1], Fang Tan[1]
(*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*)

ABSTRACT: The flame retardant effect of single phosphaphenanthrene or triazine flame retardants is limited. In order to improve the flame retardant efficiency of flame retardants in epoxy resin (EP), 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide (DOPS) and 2,4,6-triphenoxy-1,3,5-triazine (TPT) were applied to EP to improve the flame retardant performance of EP through synergistic flame retardant effect, in order to obtain excellent flame retardant effect. In this paper, DOPS and TPT were compounded to prepare flame retardant EP composites by melt blending. The effects of composite flame retardant DOPS/TPT on the thermal stability, flame retardant and mechanical properties of flame retardant EP composites were studied by thermogravimetric (TG), vertical combustion (UL-94), limiting oxygen index (LOI), cone calorimeter (CONE) and mechanical properties tests. The char morphology and pyrolysis gas of the materials were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric-infrared spectroscopy (TG-IR), and the flame retardant mechanism was explored. The results show that when the total amount of flame retardant is 9% and the mass fractioin of DOPS in the composite flame retardant DOPS/TPT is 80%, the LOI value of the composite EP/DOPS/TPT is 30.5%, reaching UL-94 V-0 level, and its average heat release rate (av-HRR) and total heat release (THR) are the lowest. The flame retardant, charring performance and mechanical properties are better than those of DOPS or TPT alone. From the perspective of flame retardant mechanism, DOPS and TPT play a flame retardant role in the gas phase and condensed phase together. The combination of the two makes up for the deficiency of a single flame retardant and has a certain synergistic flame retardant effect.

Keywords: 9,10-dihydro-9-oxa-10- phosphaphenanthrene-10-sulfide; 2,4,6-triphenoxy-1,3,5-triazine; compound; epoxy resin; synergistic flame retardant