http://pmse.scu.edu.cn

香草醛衍生含磷席夫碱的合成及与DOPO协效阻燃环氧树脂

李秀云，马 睿，任 彬
（西南科技大学 材料与化学学院，四川 绵阳 621010）

摘要：本文以苯基磷酰二氯、香草醛和4-氨基苯酚为主要原料，合成了一种含磷席夫碱阻燃剂(PH-VAN-AP)，并采用红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振磷谱证明其结构符合预期。将DOPO与PH-VAN-AP作为复配阻燃剂PH/DOPO加入环氧树脂(EP)中，通过垂直燃烧(UL-94)、极限氧指数(LOI)和锥形量热测试(CCT)对其阻燃性能进行了表征，并利用热失重和差示扫描量热分析了环氧树脂的热稳定性、热降解过程及玻璃化转变温度(T_g)。结果表明，PH/DOPO兼有气相和凝聚相2种阻燃机理，能有效提高EP的燃烧性能。具体而言，当仅添加PH/DOPO至体系的3%（质量分数）时，顺利通过了UL-94测试并达到V-0等级，其LOI由24.7%提高至34.8%。此外，峰值热释放速率(PHRR)和总热释放(THR)分别降低了257 kW/m^{2}和8 MJ/m^2，材料的残留量提高了6.8%。添加3%的PH/DOPO，环氧树脂的T_g由149.5 ℃降至148.1 ℃，变化不大，表明PH-VAN-AP一定程度上改善了由于DOPO加入EP后导致T_g下降的问题。

关键词：环氧树脂；席夫碱；含磷阻燃剂；DOPO
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0076-11

环氧树脂（EP）在电子、航空航天和高性能涂料等行业中得到广泛应用，这主要得益于其出色的机械性能、耐化学性和耐久性[1~3]，这些优异的特性使得EP具有潜力成为众多领域中重要的材料选择之一。但传统环氧树脂极易燃烧产生的烟雾和熔滴物[4]，不仅不利于环保和安全，而且限制了它更为广泛的应用，因此，对环氧进行阻燃改性很有必要。

磷系阻燃剂具有优良的阻燃性和稳定性，对环境更友好，因此在环氧树脂体系中加入磷系阻燃剂是目前理想且广泛使用的无卤阻燃方法。磷系阻燃剂的阻燃机理包括两方面：一方面是凝固相阻燃作用，在高温受热燃烧时，含磷阻燃剂会分解为磷酸、多聚磷酸等物质促进EP脱水成碳，同时，燃烧产生的高黏度物质覆盖在基材表面隔绝O_2和热量保护EP内部；另一方面是气相阻燃作用，气相中的活性自由基被磷系阻燃剂产生的PO•捕捉，从而中断燃烧链式反应[5,6]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种高效的含磷阻燃剂被广泛应用于环氧树脂中，其阻燃作用主要发挥在气相，燃烧时释放含磷自由基，对易燃活泼自由基进行捕获达到猝灭燃烧反应的目的[7]。然而，DOPO的引入会与环氧基团发生封端效应，使环氧树脂交联密度降低，导致环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)大幅下降，影响环氧树脂实际生产使用[8]。除此之外，不同阻燃体系各有优劣，将2种或多种不同种类的阻燃剂结合使用，发挥协同阻燃，能达到更好的阻燃效果。因此，可以考虑将磷系阻燃剂与硅、氮、硼等阻燃体系复配，实现协同阻燃，从而使阻燃效率有进一步的提高[9~11]。席夫碱类化合物中含有C=N结构，在高温时C=N发生自交联反应，形成含氮六元环结构。这种特殊结构赋予EP更优异的成炭性能，能有效提高EP的热稳定性和耐高温性能[12]。Xie[13]等合成了一种席夫碱成炭剂PH-ODA，将PH-ODA与APP复配后加入环氧树脂中后，对环氧树脂的阻燃性能、耐热性能

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0048
收稿日期：2023-04-25
通讯联系人：李秀云，主要从事高分子加工与改性研究，E-mail: lixiuyun_2002@163.com

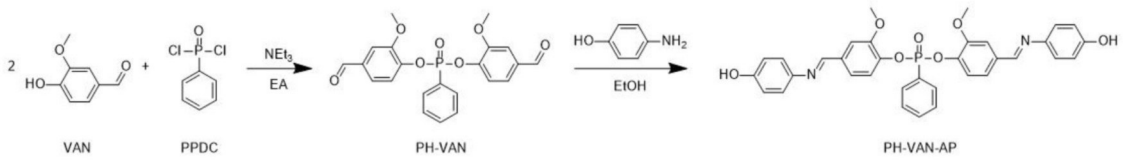


Fig. 1 Synthetic route of PH-VAN-AP

Tab. 1 Formulation of EP composites

Samples	*m*(EP)/g	*m*(DDM)/g	*m*(PH-VAN-AP)/g	*m*(DOPO)/g
EP-0	80	20	0	0
EP-PH/DOPO-1	80	20	0.34	0.67
EP-PH/DOPO-3	80	20	1.03	2.06
EP-PH/DOPO-5	80	20	1.75	3.51
EP-DOPO-1	80	20	0	1.01
EP-DOPO-3	80	20	0	3.09
EP-DOPO-5	80	20	0	5.26

都有提高。

本课题组以苯基磷酰二氯、香草醛和4-氨基苯酚为主要原料,合成了一种含磷席夫碱阻燃剂(PH-VAN-AP),以香草醛为生物基功能单元,引入具有阻燃功能的磷元素及席夫碱结构,制备了一种具有磷氮协效阻燃作用的阻燃剂(PH-VAN-AP)[14]。本文将PH-VAN-AP与DOPO作为复配阻燃剂PH/DOPO加入环氧树脂(EP)中,能在保证环氧树脂阻燃性能的同时降低DOPO的用量,从而减少环氧树脂的封端效应。同时,PH-VAN-AP中具有大量的刚性苯环结构,一定程度上能限制环氧树脂分子链的运动,改善环氧树脂的T_g;此外,含有磷氮阻燃元素的PH-VAN-AP与DOPO协同阻燃能使环氧树脂维持良好的阻燃性能。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

苯基磷酰二氯(PPDC)、对氨基苯酚(AP):纯度均为98 %,采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;香草醛(VAN)、乙酸乙酯(EA)、无水乙醇(EtOH)、无水硫酸钠、三乙胺(Et_3N):均为分析纯,采购于成都市科隆化学品有限公司;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO):纯度为98%,采购于上海麦克林生化科技有限公司;4,4-二氨基二苯甲烷(DDM):分析纯,采购于上海麦克林生化科技有限公司;双酚A型缩水甘油醚(E-51):工业纯,采购于四川东材科技有限公司。

1.2　制备过程

1.2.1　中间体PH-VAN的制备:将15.21 g香草醛、10.13 g三乙胺溶解在100 mL乙酸乙酯中,9.7 g苯基磷酰二氯溶解在40 mL乙酸乙酯中。在0 ℃氮气保护下将苯基磷酰二氯溶液缓慢滴入香草醛与三乙胺的混合溶液中。滴加完成后,在60 ℃下反应24 h。反应完毕过滤,滤液经饱和食盐水洗涤3次,浓缩重结晶得到白色产物PH-VAN,产率为80%。

1.2.2　含磷席夫碱PH-VAN-AP的制备:将8.52 g PH-VAN和4.36 g对氨基苯酚分别溶解在50 mL无水乙醇中,PH-VAN溶液在氮气保护下缓缓滴入对氨基苯酚溶液中。滴加完成后保持在50 ℃反应5 h,反应完毕后旋蒸除去无水乙醇,得到黄色产物PH-VAN-AP。合成路线图见Fig.1。

1.2.3　环氧树脂的制备:将DOPO与PH-VAN-AP按照2:1的质量比复配为环氧树脂阻燃剂PH/DOPO。首先,在120 ℃将DOPO加入E-51中进行搅拌混合至均匀透明。随后将PH-VAN-AP加入至环氧树脂中并搅拌直至形成均匀透明,再降温至80 ℃,加入

DDM与环氧树脂混合均匀。趁热倒入模具，经过真空脱除气泡后按照100 ℃/2 h+130 ℃/2 h+150 ℃/2 h+180 ℃/2 h的固化程序完成固化。最后冷却脱模得到样品。此外，按照相同的工艺方法制备了只添加DOPO的环氧树脂作为对照组。具体的环氧树脂配方详见Tab.1。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构分析：利用Bruker AMX 600 MHz型超导核磁共振波谱仪(NMR)进行^{1}H-NMR和^{31}P-NMR分析，使用二甲基亚砜-d6作溶剂；采用Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对阻燃剂PH-VAN-AP的结构进行分析，使用KBr压片制样。

1.3.2 热稳定性分析：采用STA449F5型同步热分析仪（TG）分析PH-VAN-AP和环氧树脂的热稳定性，测试气氛为氮气，升温速率为10 ℃/min，测试温度范围为室25～800 ℃。

1.3.3 热性能分析：采用DSC214型DSC测定环氧树脂玻璃化转变温度(T_g)，测试气氛为氮气，升温速率为10 ℃/min，温度范围为25～250 ℃。

1.3.4 阻燃性能分析：采用SCZ-3型水平垂直燃烧仪进行UL-94测试；采用JF-3型极限氧指数测试仪测试LOI值；采用TTech-GBT16172-2型锥形量热仪进行锥形量热测试。

1.3.5 形貌表征：采用UItra55型高分辨冷场发射扫描显微镜（SEM）表征锥形量热测试后的残炭形貌，表征前对材料进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 PH-VAN-AP结构表征

2.1.1 FT-IR分析：Fig.2为香草醛、PH-VAN、PH-VAN-AP的FT-IR谱图。香草醛在1663 cm^{-1}处的吸收峰对应醛基的特征吸收峰，而在PH-VAN中醛基特征吸收峰偏移至1700 cm^{-1}。3180 cm^{-1}处的酚羟基信号峰消失，在1276 cm^{-1}处出现了P—O键特征吸收峰，表明羟基和膦酰氯发生反应成功合成了PH-VAN。在PH-VAN-AP的光谱图中，1700 cm^{-1}处的醛基吸收峰消失取而代之的是1624 cm^{-1}处的CH=N键的特征吸收峰，3255 cm^{-1}附近对应的是对氨基苯酚中的酚羟基特征峰，1276 cm^{-1}处的P=O特征峰依然存在，表明醛基和氨基发生反应成功合成了PH-VAN-AP。

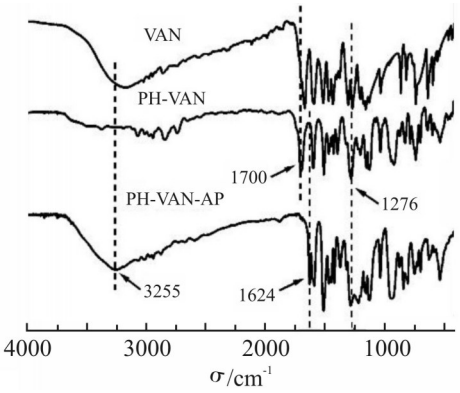


Fig. 2 FT-IR spectra of VAN, PH-VAN and PH-VAN-AP

2.1.2 NMR分析：核磁共振氢谱和磷谱反映了PH-VAN与PH-VAN-AP的化学结构(如Fig.3)。在Fig.3(a)中，δ7.4～8.0对应的是PH-VAN中Ph-H信号峰，δ9.93对应CH=O信号峰，δ3.77对应CH_3—O—信号峰。在Fig.3(c)中，δ6.77～7.99范围对应PH-VAN-AP中Ph—H信号峰，相较于PH-VAN，δ9.93处的醛基的化学信号消失而在δ8.55处新出现了CH=N的

Tab. 2 Flame retardant test results of EP and flame-retardant EP

Epoxy	LOI/%	UL-94	Dripping(yes/no)	w(P)/%
EP-0	24.7	no rating	yes	0
EP-PH/DOPO-1	30.3	V-1	no	0.11
EP-PH/DOPO-3	34.8	V-0	no	0.33
EP-PH/DOPO-5	39.5	V-0	no	0.56
EP-DOPO-1	31.0	NR	no	0.14
EP-DOPO-3	36.4	V-1	no	0.43
EP-DOPO-5	40.3	V-0	no	0.72

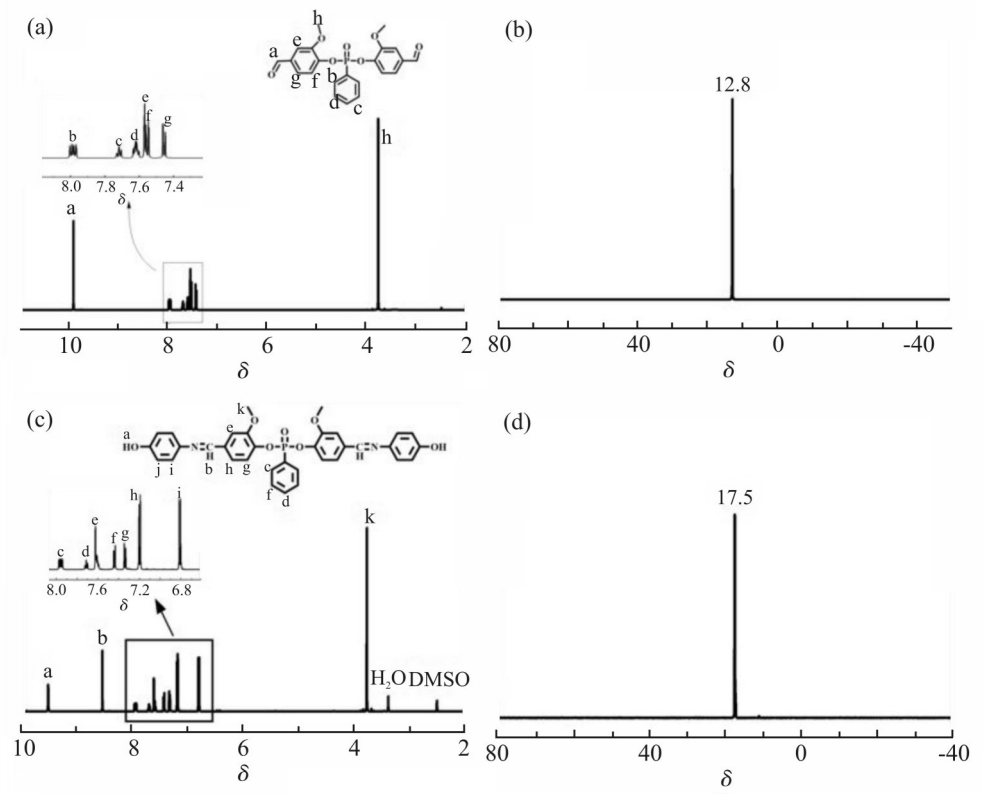


Fig. 3 (a) ^{1}H-NMR and (b) ^{31}P-NMR of PH-VAN; (c) ^{1}H-NMR and (d) ^{31}P-NMR of PH-VAN-AP

信号峰。δ9.53 对应酚羟基的信号峰，δ3.76 对应 CH_3—O 的信号峰。在 Fig.3(b) 和 Fig.3(d) 中，由于 PH-VAN-AP 中的共轭效应导致 P 原子信号峰相较于 PH-VAN 化学位移增大，从 δ12.8 变为 17.5。根据图谱分析证明了 PH-VAN-AP 结构的准确性。

2.2　环氧树脂的阻燃性能

2.2.1　UL-94 与 LOI 测试：环氧树脂的 UL-94 和 LOI 测试相关结果在 Tab.2 中列出。纯环氧树脂的 LOI 只有 24.7%，且无法通过 UL-94 测试。EP-DOPO-1 的 LOI 值为 31.0%，无法通过 UL-94 测试，EP-DOPO-3 的 LOI 值为 36.4%，可以通过 UL-94 V-1 等级测试，EP-DOPO-5 的 LOI 值为 40.3%，可以通过 UL-94 V-0 等级测试。相比之下，添加 1% 复配阻燃剂的情况下，EP-PH/DOPO-1 的 LOI 值为 30.3%，达到了 UL-94 V-1 等级，而仅添加 3% 复配阻燃剂的情况下，EP-PH/DOPO-3 的 LOI 值为 34.8%，且能够通过 UL-94 V-0 等级测试，EP-PH/DOPO-5 的 LOI 值达到了 39.5%，达到 UL-94 V-0 等级。PH-VAN-AP 中的 CH=N 结构在高温环境下能够相互交联，形成具有稳定结构的聚苯并噁嗪。这种特殊结构能够在燃烧过程中形成稳定的炭层，有效地保护聚合物材料不受高温影响[15]。

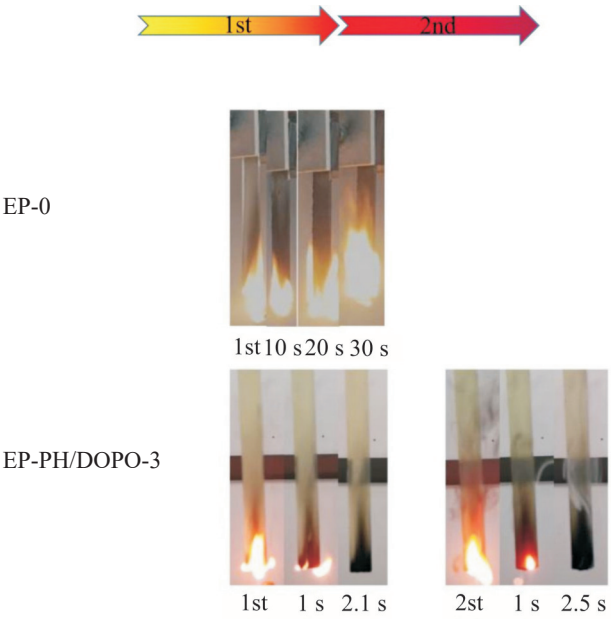


Fig. 4 Video snapshots of EP and flame-retardant EP during UL-94 test

Fig.4 为 EP-0 与 EP-PH/DOPO-3 的垂直燃烧测试过程视频截图。由图可以看出，EP-0 被点燃后剧烈燃烧，无法熄灭，而 EP-PH/DOPO-3 在第 1 次点燃

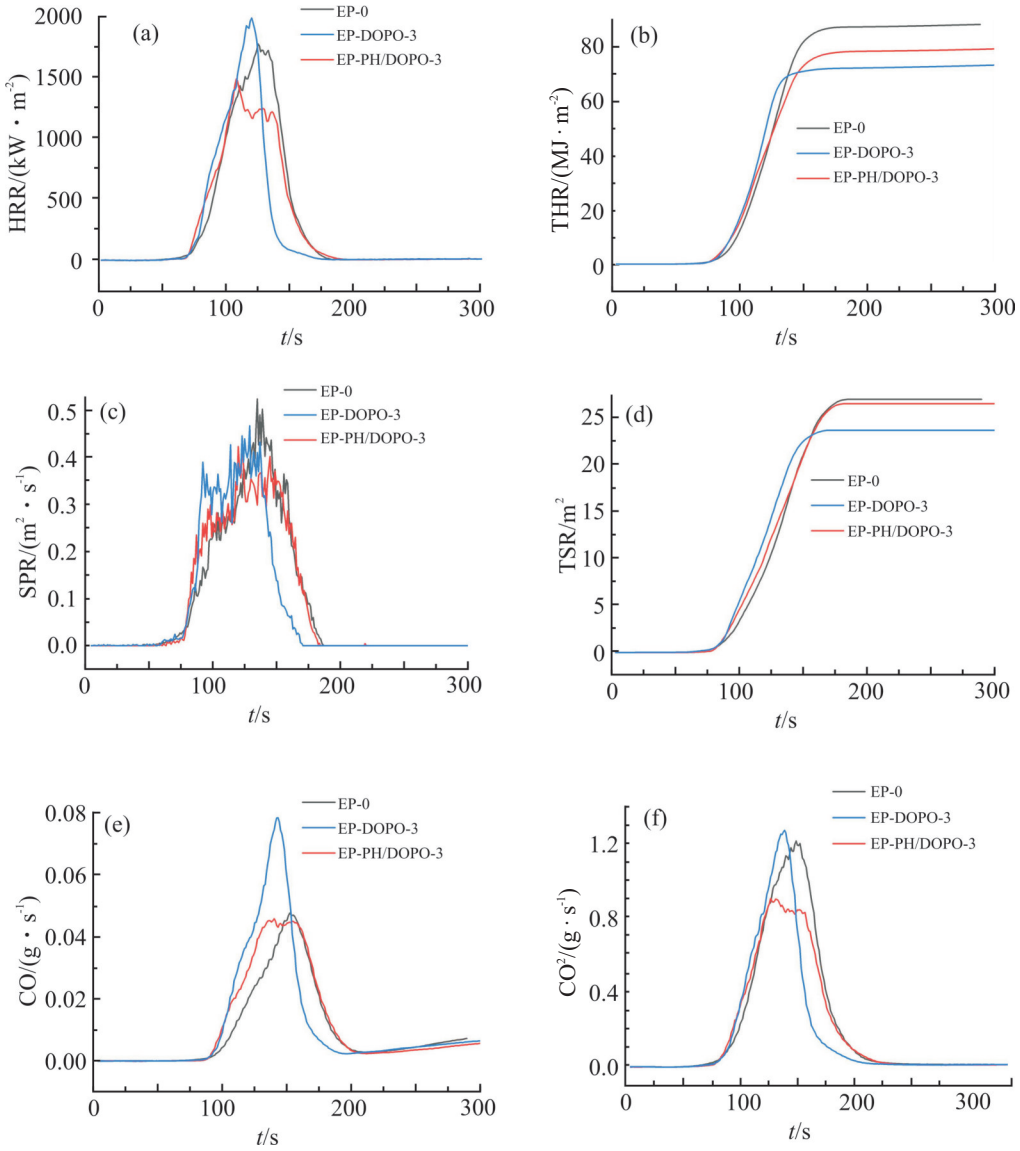


Fig. 5 (a) HRR, (b) THR, (c) SPR, (d) TSR, (e) CO production rate and (f) CO_2 production rate curves of EP-0, EP-DOPO-3 and EP-PH/DOPO-3 versus time

火焰移除后2.1 s熄灭，第2次点燃火焰移除后2.5 s熄灭，达到了V-0等级。在燃烧过程中，DOPO与PH-VAN-AP在气相中释放含磷自由基，捕获易燃自由基，同时生成聚磷酸在凝聚相中促进环氧树脂脱水成炭；而PH-VAN-AP中的席夫碱基团受热分解，发生交联反应，增强了环氧树脂炭层的稳定性。

2.2.2 锥形量热测试：通过锥形量热测试表征了EP-0，EP-DOPO-3和EP-PH/DOPO-3的燃烧行为，Fig.5和Tab.3分别给出了相应的曲线图和数据结果。从Tab.3中可见，在35 kW/m^{2}的热辐射下，EP-0的着火时间（TTI）为40 s，而EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的TTI为39 s，这是因为加入阻燃剂的环氧树脂的热稳定性降低，在更低的温度下受热分解释放可燃物质，导致TTI减少，与热分析结果一致。从Fig.5(a)和Fig.5(b)中可以看出，EP-0的热释放速率（HRR）在124 s左右达到最大值1574 kW/m^2，这是由环氧树脂燃烧产生的，同时，EP-0的总热释放（THR）达到了77 MJ/m^2，并产生大量烟雾。相比之下，在着火后，EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的HRR更早达到峰值，并立刻下降。EP-DOPO-3在119 s达到峰值热释放速率（PHRR）1761 kW/m^2，而EP-PH/DOPO-3在107 s时达到PHRR，仅为1317 kW/m^2。EP-DOPO-3的总热释放（THR）仅为64 MJ/m^2，而EP-PH/DOPO-3的THR为69 MJ/m^2，可见环氧树脂总热释放的降低

主要依靠DOPO在气相中的阻燃作用,而PH-VAN-AP的添加能够有效降低HRR的增长。EP-0的FIGRA值为12.7 kW/(m^2·s),EP-DOPO-3的FIGRA值为14.8 kW/(m^2·s),而EP-PH/DOPO-3为12.3 kW/(m^2·s),表明PH-VAN-AP与DOPO的添加对火势蔓延速度有一定的降低,减少了火灾风险。

烟雾释放速率(SPR)是衡量材料防火安全的一个关键指标,因为火灾中产生过多的有毒烟雾会对人们生命安全造成致命威胁。在Fig.5(c)和Fig.5(d)及Tab.3中可以看出,EP-0的峰值烟雾释放速率(PSPR)为0.48 m^2/s,而EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的PSPR分别降低至0.43 m^2/s和0.38 m^2/s,EP-0的总烟雾释放(TSR)为24.4 m^2,而EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的TSR分别为21.4 m^{2}和23.9 m^2。PH-VAN-AP的添加有助于降低环氧树脂SPR增长速率,然而由于PH-VAN-AP添加量较少,席夫碱交联成炭后仍然会受热继续分解,持续释放烟雾,导致TSR的降低不明显。此外,EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的残碳率分别从EP-0的8.0%提高到13.5%和14.8%,说明EP-PH/DOPO-3在燃烧过程中释放出的可燃气体更少,阻燃性能得到提高。Tab.3中还列出了平均有效燃烧热(av-EHC),EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的av-EHC值分别从EP-0的22.8 MJ/kg降低至18.5 MJ/kg和19.4 MJ/kg,说明PH-VAN-AP与DOPO协同在气相中削弱了可燃气体的完全燃烧,然而在气相中仍然是DOPO发挥着主要的阻燃作用,产生不可燃气体来稀释气相中的可燃物质,所释放的含磷自由基可以捕获易燃自由基来抑制燃烧。

为了更好地了解PH-VAN-AP与DOPO在环氧树脂中的阻燃活性,Fig.5(e)和Fig.5(f)中绘制了CO和CO_2生成速率与时间的关系曲线,Tab.3中列有关于CO和CO_2产量的相关数据平均CO产量av-COY和平均CO_2产量av-CO_2Y。由表中数据可知,EP-PH/DOPO-3的av-COY由0.067 kg/kg增加到了0.081 kg/kg,av-CO_2Y由1.65 kg/kg降低到1.38 kg/kg,av-COY/av-CO_2Y由4.1提高至5.8。从图中可以到,EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3生成CO气体的速度更快。以上结果主要是因为含磷自由基在气相中捕获活性自由基,抑制了可燃气体的完全燃烧,从而增加了CO等不完全燃烧产物的生成。此外,PH-VAN-AP与DOPO在凝聚相中形成磷酸类物质,与席夫碱共同作用,形成更稳定的炭层,进一步降低了环氧树脂的分解,减少了CO_2生成。对比EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3可以发现,PH-VAN-AP的引入降低了环氧树脂CO与CO_2释放的速率,使CO与CO_2释放的时间延长,降低了火灾出现初期有毒气体对人们生命安全的威胁。

2.2.3　残炭分析:通过数码照片和扫描电镜对CCT测试后EP-0和EP-3的残炭进行分析,研究PH-VAN-

Tab. 3 Cone calorimetric test results of EPs

Sample	EP-0	EP-DOPO-3	EP-PH/DOPO-3
TTI/s	40	39	39
PHRR/(kW·m^{-2})	1574	1761	1317
THR/(MJ·m^{-2})	77	64	69
FIGRA/(kW·m^{-2}·s^{-1})	12.7	14.8	12.3
TSR/m^2	24.4	21.4	23.9
PSPR/(m^2·s^{-1})	0.48	0.43	0.38
av-EHC/(MJ·kg^{-1})	22.8	18.5	19.4
av-COY/(kg·kg^{-1})	0.067	0.032	0.081
av-CO_2Y/(kg·kg^{-1})	1.65	0.51	1.38
(av-COY/av-CO_2Y)/%	4.1	6.2	5.8
Residue/%	8.0	13.5	14.8

AP与DOPO在凝聚相中的阻燃机理，Fig.6和Fig.7

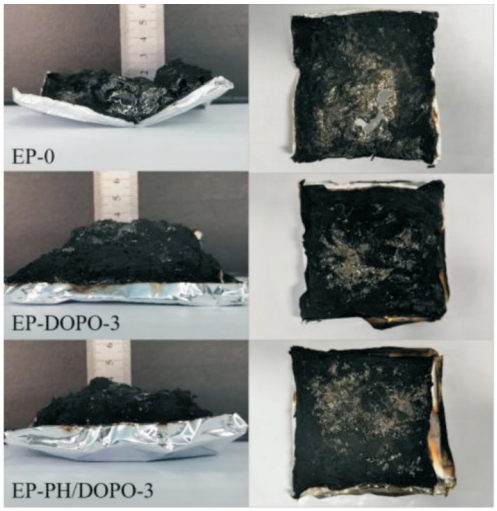


Fig. 6 Digital photos of EPs after cone calorimetric test

分别显示了CCT测试后残炭的宏观形貌和微观形貌。从Fig.6可以看出，EP-0在CCT测试后剩余的残炭量很少，而EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的残炭表现出明显的膨胀性，残炭高度分别从EP-0的2.5 cm增加到3.6 cm和4.1 cm，并且得益于PH-VAN-AP的添加，EP-PH/DOPO-3的膨胀微微高于EP-DOPO-3，这是由于燃烧过程中PH-VAN-AP中的C=N交联增强了环氧树脂成炭性。

从Fig.7可见，EP-0的残炭中有非常多的裂纹，残炭表面布满了孔洞与缺陷，表明其残炭稳定性很差，而EP-DOPO-3与EP-PH/DOPO-3的残炭表面都非常光滑致密。相比于EP-DOPO-3，EP-PH/DOPO-3的残炭表面有更多的气泡，PH-VAN-AP中的C=N结构成炭后，含磷不可燃气体释放，导致炭层表面形成气泡。EP-PH/DOPO-3膨胀且致密的炭层能够有效的阻隔热量与氧气的传递，提高环氧树脂的阻燃性。

2.2.4 阻燃机理：由以上测试结果可以得出，复配阻燃剂同时在气相与凝聚相中发挥阻燃作用，阻燃机理如Fig.8所示。DOPO主要在气相中释放含磷自由基对可燃自由基进行猝灭，同时生成聚磷酸催化环氧树脂脱水成炭；PH-VAN-AP主要在凝聚相中增强环氧树脂的成炭能力，燃烧过程中，PH-VAN-AP中的C=N结构受热后发生交联反应，使环氧树脂提前成炭；此外，PH-VAN-AP进一步降解释放的含氮不

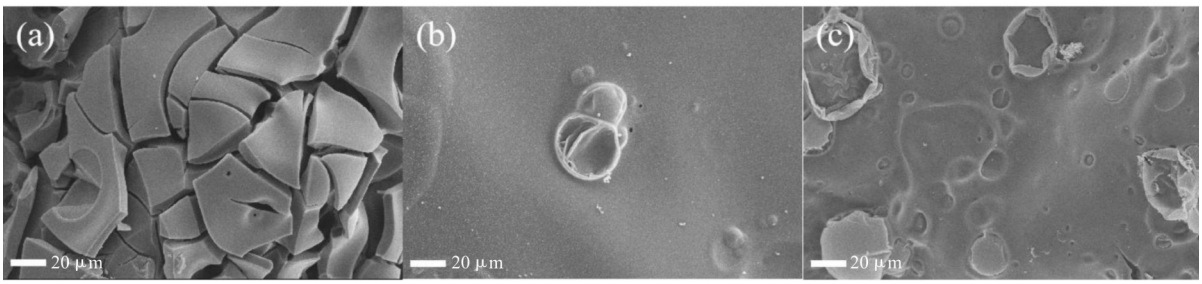


Fig. 7 SEM photographs of the char residues for (a) EP-0, (b) EP-DOPO-3 and (c) EP-PH/DOPO-3

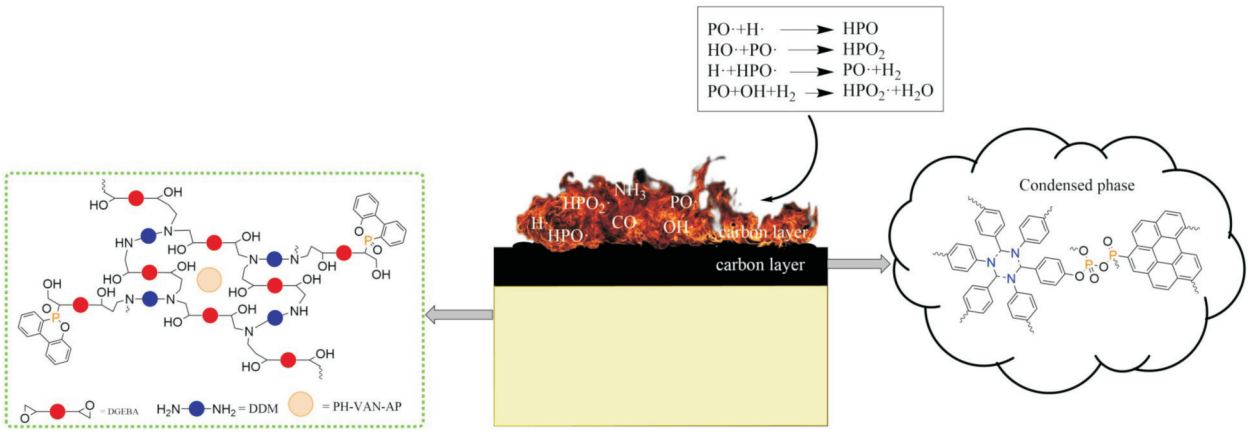


Fig. 8 Flame retardant mechanism of the modified composites

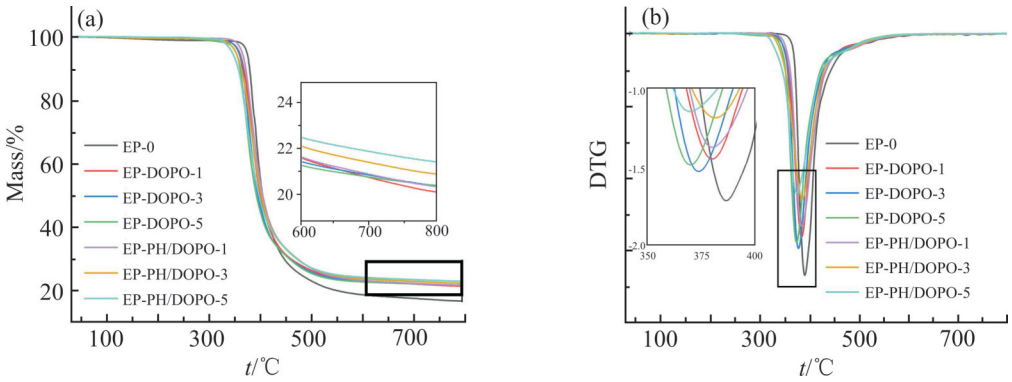


Fig. 9 (a) TG and (b) DTG curves of EP and flame-retardant EP

Tab. 4 Thermal stability parameters of EP and flame-retardant EP

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	V_{max}/(%·℃$^{-1}$)	Char yield(800 ℃)/%
EP-0	370.8	385.3	1.75	15.6
EP-DOPO-1	355.8	378.6	1.47	20.3
EP-DOPO-3	354.3	372.5	1.56	20.7
EP-DOPO-5	348.8	368.7	1.51	20.7
EP-PH/DOPO-1	361.1	379.3	1.39	20.6
EP-PH/DOPO-3	348.6	380.4	1.20	21.3
EP-PH/DOPO-5	341.5	368.5	1.16	22.0

可燃气体能稀释可燃气体浓度。在DOPO与PH-VAN-AP的协同作用下，环氧树脂在燃烧过程中能够更早形成致密的炭层，同时含磷自由基与不可燃含氮气体使炭层膨胀，隔绝热量的传递，提高了环氧树脂的阻燃性。

2.3　环氧树脂热性能分析

2.3.1　热稳定性能分析：利用TG研究了复配阻燃剂PH/DOPO对环氧树脂热性能的影响，分析了样品在氮气中的热分解行为，Fig.9与Tab.4列出相关结果。如图所示，所有样品都只有1个热降解阶段。纯环氧树脂EP-0在370.8 ℃开始降解，在385.3 ℃达到最大热降解速率(V_{max})1.75% ℃$^{-1}$，最终800 ℃时的残碳率为15.6%。而通过DOPO与PH-VAN-AP/DOPO改性后，阻燃环氧树脂表现出与EP-0相同的降解行为，但是改性环氧树脂的$T_{5\%}$相对纯环氧树脂稍显下降。EP-DOPO-1，EP-DOPO-3与EP-DOPO-5的$T_{5\%}$分别为370.8 ℃，354.3 ℃和348.8 ℃，T_{max}也分别下降至378.6 ℃，372.5 ℃和368.7 ℃。DOPO中热不稳定的P—O基团受热后，在较低的温度下降解，释放出聚磷酸，催化环氧树脂提前降解，脱水成炭。

EP-PH/DOPO-1，EP-PH/DOPO-3与EP-PH/DOPO-5的$T_{5\%}$分别为361.1 ℃，348.6 ℃和341.5 ℃，T_{max}也分别下降至379.3 ℃，380.4 ℃和368.5 ℃。由于PH-VAN-AP中席夫碱结构热稳定性较差，导致相同添加量下PH/DOPO阻燃环氧树脂的$T_{5\%}$比只用DOPO阻燃的环氧树脂更低，然而PH-VAN-AP中席夫碱结构提前降解发生的加成反应增强了环氧树脂炭层的稳定性，EP-PH/DOPO-3具有更高的T_{max}。但随着DOPO在环氧树脂中含量的增加导致的环氧树脂的封端效应降低了环氧树脂的交联密度，使环氧树脂的热稳定性降低，因此EP-PH/DOPO-5的T_{max}下降至368.5 ℃。EP-0在800 ℃时的残碳率(CY_{800})为15.6%，EP-DOPO-1，EP-DOPO-3与EP-DOPO-5的V_{max}相对EP-0分别下降至1.47% ℃$^{-1}$，1.56% ℃$^{-1}$和1.51% ℃$^{-1}$，CY_{800}都在20.3%~20.7%之间，说明DOPO对环氧树脂的成炭性能提升有限。而EP-PH/DOPO-1，EP-PH/DOPO-3与EP-PH/DOPO-5的V_{max}下降至1.39% ℃$^{-1}$，1.20% ℃$^{-1}$和1.16% ℃$^{-1}$，CY_{800}分别增加至

20.6%，21.3%与22.0%。随着PH-VAN-AP含量的增加，环氧树脂的残碳率也明显提高，说明PH-VAN-AP提高了环氧树脂的成炭性能，使环氧树脂的热降解速率更低。PH-VAN-AP与DOPO在分解过程中产生的磷酸酯类促进了环氧树脂稳定炭层的形成，有利于提高材料的阻燃性能，同时，PH-VAN-AP中席夫碱结构在高温下交联成炭，进一步提高了环氧树脂的成炭能力。从热分析结果中可以看出，PH-VAN-AP与DOPO复配能够有效提高环氧树脂的阻燃能力。

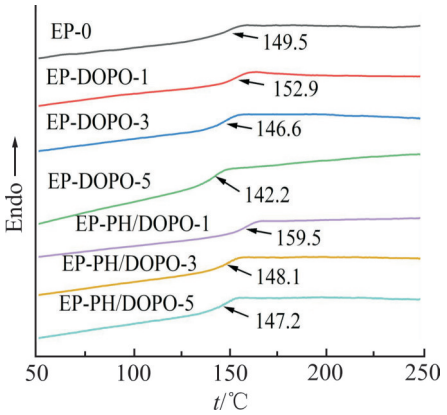


Fig. 10 DSC curves of EP and flame-retardant EP

2.3.2 DSC分析：通过DSC测试了环氧树脂的玻璃化转变温度（T_g），结果见Fig.10。结果显示，DSC曲线中没有放热峰，说明环氧树脂完全固化。纯环氧树脂EP-0的T_g为149.5 ℃，与EP-0相比，添加了DOPO的环氧树脂与添加PH-VAN-AP/DOPO复配的环氧树脂的T_g都呈现先上升后下降的趋势。添加1%DOPO时，EP-DOPO-1的T_g上升至152.9 ℃，添加3%的DOPO时，EP-DOPO-3的T_g为146.6 ℃，而当添加5%的DOPO后，EP-DOPO-5的T_g下降至142.2 ℃。而EP-PH/DOPO-1，EP-PH/DOPO-3与EP-PH/DOPO-5的T_g分别为159.5 ℃，148.1 ℃和147.2 ℃，T_g的下降趋势远低于单独加入DOPO时。DOPO只含有P—H键1个活泼氢，会与环氧基团发生封端反应，使环氧树脂的交联密度大幅下降，当DOPO添加量少时，封端效应对环氧树脂的影响较小，而DOPO刚性结构降低了环氧树脂分子链的运动，从而导致EP-DOPO-1的T_g有所上升，而当DOPO添加量增加后，封端效应与DOPO基团的空间位阻会同时使环氧树脂的交联密度降低，导致其T_g降低。同时，PH-VAN-AP与DOPO复合使用作为阻燃剂时，可以有效降低DOPO的使用量。PH-VAN-AP中的双酚羟基提供了交联位点，有助于增强材料的耐热性；而丰富的刚性苯环结构则可以限制环氧树脂链端的运动，提高材料的热稳定性。这种复配的方式能够有效提升材料的阻燃性能[16]。在PH-VAN-AP与DOPO的共同作用下，EP-PH/DOPO-1的T_g上升明显，而随着阻燃剂的增加，PH-VAN-AP也能改善DOPO对环氧树脂耐热性的不良影响，使其依然拥有较好的耐热性能。

3 结论

本文将苯基磷酰二氯、香草醛和4-氨基苯酚作为主要原料，合成的一种含磷席夫碱阻燃剂PH-VAN-AP，其与DOPO作为复配阻燃剂PH/DOPO加入环氧树脂。结果表明，当PH/DOPO的质量分数为3%时，相应阻燃环氧树脂的LOI达到了34.8%，通过UL-94 V-0等级，表现出良好的阻燃性，且800 ℃下的残碳率从15.6%提高到21.3%。3%PH/DOPO的添加使环氧树脂的T_g从149.5 ℃降低到148.1 ℃，对环氧树脂的耐热性影响较小。

参考文献：

[1] 罗琴琴, 孙玉林. 壳聚糖基含DOPO阻燃剂的制备及其在环氧树脂中的应用[J]. 化工新型材料,2022,50(5):256-260.
Luo Q Q, Sun Y L. Preparation of chitosan- based DOPO-containing flame retardants and their application in epoxy resins [J]. New Chemical Materials, 2022,50(5):256-260.

[2] 纪拓, 张跃宏, 马菲,等. 可循环利用的生物质基环氧树脂类玻璃高分子材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39 (8): 165-174.
Ji T, Zhang Y H, Ma F, *et al*. Advances in recyclable biomass-based epoxy resin- based glass polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 165-174.

[3] 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.

[4] Peng Z, Rao W H, Luo H Q, *et al.* Novel organophosphorus compound with amine groups towards self-extinguishing epoxy resins at low loading[J]. Materials & Design, 2020, 193: 108838.

[5] 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.

[6] 肖雄, 叶文, 许肖丽. 含DOPO本质阻燃环氧树脂的燃烧性能、热力学性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(3):37-42.
Xiao X, Ye W, Xu X L. Combustion and thermomechanical properties of DOPO-containing intrinsic flame retardant epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(3): 37-42.

[7] 王承慧,张英强,杨晨熙, 等. 含DOPO阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 应用技术学报, 2022, 22(4):321-325.
Wang C H, Zhang Y Q, Yang C X, *et al*. Research progress of DOPO-containing flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Technology, 2022, 22(4): 321-325.

[8] Huo S Q, Wang J, Yang S, *et al*. Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and piperidine groups and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 250-259.

[9] 宋乐群, 戚裕, 曹旗, 等. 高性能和厚朴酚生物基环氧树脂的性能调控[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 1-7.
Song L Q, Qi Y, Cao Q, *et al*. Performance modulation of high-performance and thickened phenolic bio-based epoxy resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2):1-7.

[10] Fang M H, Qian J, Wang X Z, *et al*. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and silicon and its application in epoxy resin[J]. ACS Omega, 2021, 6: 7094-7105.

[11] 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: 908-923.

[12] Wu J N, Chen L, Fu T, *et al*. New application for aromatic Schiff base: high efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 622-632.

[13] Xie W Q, Huang S W, Liu S M, *et al.* A biobased Schiff base from protocatechualdehyde and its application in flame-retardant, low-smoke epoxy resin systems[J]. RSC Advances, 2019, 9: 30815-30822.

[14] 马睿, 任彬, 陈禹全,等. 香草醛衍生含磷席夫碱阻燃剂的合成及在环氧树脂中的应用[J]. 化工新型材料, 2024,53(3): 267-272.
Ma R, Ren B, Chen Y Q, *et al.* Synthesis of vanillin-derived phosphorus-containing Schiff base flame retardant and its application in epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2024,53 (3): 267-272.

[15] Niu H X, Nabipour H, Wang X, *et al.* Phosphorus-free vanillin-derived intrinsically flame-retardant epoxy thermoset with extremely low heat release rate and smoke emission[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 5268-5277.

[16] Chen T, Chen X M, Wang M J, *et al*. A novel halogen-free co-curing agent with linear multi-aromatic rigid structure as flame-retardant modifier in epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29: 603-611.

Application of Vanillin-Derived Phosphorus-Containing Schiff Base/ DOPO Compounding Flame Retardants in Epoxy Resins

Xiuyun Li, Rui Ma, Bin Ren

(*School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

ABSTRACT: A phosphorus-containing Schiff base flame retardant (PH-VAN-AP) was synthesized using phenylphosphoryl dichloride, vanillin, and 4-aminophenol as main raw materials, and its structure was proved to be as expected through FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{31}P-NMR. DOPO and PH-VAN-AP were incorporated into epoxy resin (EP) as compound flame retardant PH/DOPO, and their flame retardant properties were characterized by vertical burning (UL-94), limiting oxygen index (LOI) and cone calorimetry test (CCT), and the thermal stability, thermal degradation process of the epoxy resin were analyzed by thermogravimetric (TG) and differential thermal scanning calorimetry (DSC) and glass transition temperature (T_g). The experimental results show that PH/DOPO shows both gas-phase and condensed-phase flame retardant mechanisms, which can effectively improve the combustion performance of EP. Specifically, when only 3% of PH/DOPO was added to the system, it successfully passes the UL-94 test and reaches the V-0 rating, and its LOI increases from 24.7% to 34.8%. In addition, the peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR) are reduced by 257 kW/m^2 and 8 MJ/m^2, respectively, and the residual is improved by 6.8%. With the addition of 3% PH/DOPO, the T_g of the epoxy resin decreases from 149.5 ℃ to 148.1 ℃ with little change, indicating that PH-VAN-AP can improve the T_g decrease due to the addition of DOPO into EP to some extent.

Keywords: epoxy resin; Schiff base; phosphorus-containing flame retardant; DOPO