http://pmse.scu.edu.cn

季戊四醇芳基膦酸酯的制备及阻燃环氧树脂作用机制

陈泳齐[1,3], 熊莹欣[1,3], 阎辰涛[1,3], 王春敏[2], 李 斌[1,3], 刘鲁斌[1,2,3]

(1. 黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040;2. 嘉兴领科材料技术有限公司,浙江 嘉兴 314000;
3. 森林植物生态学教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 为了提高环氧树脂(EP)的阻燃性能,以传统的成炭剂季戊四醇(PER)和苯基膦酰二氯(PPDC)为原料,通过亲核取代反应成功制备了阻燃剂季戊四醇芳基膦酸酯(PBPP)。并将其引入到EP基体中,制备了 阻燃EP复合材料。通过测试表明,当PBPP的质量分数为6%时,EP/PBPP6复合材料顺利获得了UL-94 V-0级,极限氧指数达32.5%,且EP材料的熔滴得到了明显的抑制。热重分析表明,PBPP的引入促进了EP基体的提前降解炭化,使得EP/PBPP复合材料表面形成了致密且坚硬的炭层,其有效地在凝聚相中发挥了屏障作用,使得EP/PBPP复合材料的PHRR和THR相比于纯EP,分别降低了66.9%和50.4%。此外,PBPP在分解过程中产生的含磷自由基有效地在气相中发挥了抑制作用,使EP/PBPP复合材料的av-EHC显著降低,赋予了EP优异的火安全性能。

关键词: 环氧树脂;芳基膦酸酯;阻燃性能;阻燃机理

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)06-0066-11

环氧树脂(EP)作为一种重要的热固性树脂,具有优异的易加工成型性、耐化学腐蚀性等优点,在航空航天、建筑、涂料及众多复合材料领域得到广泛应用[1~3]。然而,由于环氧树脂本身易燃,且燃烧后会产生大量浓烟,限制了其在电子电器、轨道交通等新兴领域的应用,因此,需要对其进行必要的阻燃改性来满足其在高端新兴领域的使用需求[4]。

当前,常用于环氧树脂的阻燃添加剂主要以卤系和磷系阻燃剂为主[5]。其中,卤系阻燃剂具有用量少、阻燃效率高和适应性强等特点,在环氧树脂中展现了优异的阻燃性能,但是由于卤系阻燃剂在燃烧时会产生二噁英等致癌物,会对人体和生态环境造成较大的危害,因此,目前部分产品已经遭到禁用[6]。近年来,随着卤系阻燃剂的使用受到限制,磷系阻燃剂由于其无卤、环境友好、且在环氧树脂材料中较高的阻燃效率等优点,成为继卤系阻燃剂之后在环氧树脂材料中最具前景的阻燃剂[7,8]。Huang等[9]将哌嗪(PI)与植酸(PA)在乙醇中反应合成了一种生物基含磷阻燃剂植酸哌嗪(PIPT),并将其添加至EP中制备阻燃EP/PIPT复合材料,当PIPT的质量分数为15%时,EP/PIPT复合材料通过UL-94 V-0等级,极限氧指数达到35.5%, 然而,由于PIPT结构中含有大量的极性基团,使其与材料基体的相容性较差,导致阻燃材料的力学性能显著降低。本课题组Liu等[10]以三聚氰胺和焦磷酸钠为原料合成了一种经济型阻燃剂焦磷酸二三聚氰胺(DMPY),并将其引入EP中制备了EP/DMPY阻燃复合材料,当加入质量分数9% DMPY时,样品垂直燃烧测试达到UL-94 V-0级,极限氧指数值达到28.7%,然而,阻燃剂与材料基体相容性问题仍未得到很好解决。Fang等[11]合成了一种同时含有P—O及P—C键的新型9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)基阻燃剂

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0100
收稿日期:2023-07-21
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52203082,52373053);中央高校基本科研业务费(2572022BU02);黑龙江省重点研发计划(GZ20220056);东北林业大学大学生创新训练计划(S202210225155)
通讯联系人:刘鲁斌,主要从事高性能阻燃高分子材料研究,E-mail: liulubin@nefu.edu.cn;
王春敏,主要从事多功能型复合材料研究,E-mail: chunmin.wang@coeteks.cn

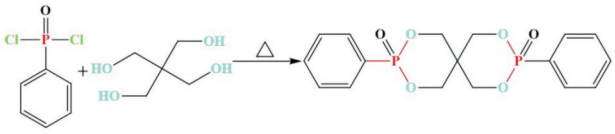


Fig. 1 Synthetic process of PBPP

Tab. 1 Results of UL-94 and LOI test of EP and EP/PBPP composites

Samples	*m*/g			Flame retardancy		
	EP	M-PDA	PBPP	t_1/t_2	UL-94	LOI/%
EP	50	6.96	0	>50	No	24.4
EP/PBPP3	50	6.96	1.76(3%)	15.33/10.21	V-2	31.1
EP/PBPP4	50	6.96	2.37(4%)	9.92/4.05	V-1	31.2
EP/PBPP5	50	6.96	3.00(5%)	7.45/3.75	V-1	31.4
EP/PBPP6	50	6.96	3.64(6%)	4.44/2.68	V-0	32.5

（DOPO-DOPC），将其引入EP中制备EP/DOPO-DOPC复合材料，结果表明，10% DOPO-DOPC的引入使EP的LOI值达到31.7%，并通过UL-94 V-0级，相比于DMPY，DOPO-DOPC结构中P—C和P—O键的协同搭配，使得DOPO-DOPC在较低的磷含量下赋予了EP材料优异的阻燃性能。因此，本文基于先前的研究基础，为了进一步提高磷系阻燃剂在环氧树脂中的阻燃效率及满足EP复合材料在新兴电子领域的使用要求，通过亲核取代反应在芳基膦酸酯阻燃剂中引入具有优异成炭性能的季戊四醇结构及具有气相阻燃的P—C键，成功制备了季戊四醇芳基膦酸酯阻燃剂（PBPP），由于其结构与环氧树脂相似，与环氧树脂具有优异相容性的同时，通过气相与凝聚相的协同作用，赋予了阻燃环氧树脂出色的综合性能，从而能满足其在当今新兴电子领域的使用需求[12,13]。

为此，本文通过苯基膦酰二氯及季戊四醇的亲核取代反应，制备了集P—O，P—C和碳源为一体的含磷阻燃剂PBPP，并将其应用于阻燃环氧树脂材料[14,15]。研究了不同添加量的PBPP对环氧树脂阻燃性能的影响；通过热重分析及锥形量热分析对EP/PBPP复合材料的热降解行为和燃烧行为进行了分析；采用SEM，FT-IR，XPS，LRS和TG-IR测试对EP/PBPP炭层的结构组成及气相裂解产物进行了表征，并进一步揭示了EP/PBPP复合材料的阻燃机理。

1　实验部分

1.1　主要原料

环氧树脂：型号E-51，南通星辰合成材料有限公司；季戊四醇（PER）、苯基膦酰二氯（PPDC）：上海麦克林生化科技有限公司；阻燃剂PBPP：实验室自制[16]，合成路线如Fig.1所示；间苯二胺（M-PDA）：化学纯，上海麦克林生化科技有限公司。

1.2　制备方法

首先，将阻燃剂PBPP于105 ℃烘箱中干燥3 h，分别将质量分数3%，4%，5%，6%的PBPP与EP在120 ℃混合搅拌均匀，然后，加入相应量的固化剂M-PDA，待均匀混合后倒入模具，在鼓风干燥箱100 ℃和150 ℃各固化2 h。固化完成后取出样品，待降温后进行相关性能测试，阻燃EP复合材料相关的配方如Tab.1所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　垂直燃烧测试：通过垂直燃烧测试仪（UL-94，CZF-3型，江苏省江宁县分析仪器厂）按照A标准STM D3801-1996进行测试，样条尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。

1.3.2　极限氧指数测试：通过极限氧指数测试仪（LOI，JF-3，江苏省江宁县分析仪器厂）按照标准ASTM D2863进行测试，样条尺寸为130 mm×6.5 mm×3.2 mm。

1.3.3　热重分析：采用热重分析仪（TGA8000，美国Perkin Elmer公司）表征以10 ℃/min的升温速率样

品在空气条件下50~800 ℃的热稳定性。

1.3.4 锥形量热测试：通过锥形量热仪（CONE，VOUCH 6810，江苏昆山阳屹沃尔奇有限公司）根据ISO5660标准在50 kW/m²的热通量下研究其燃烧行为。试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm。

1.3.5 扫描电子显微镜表征：采用桌面台式扫描电镜（SEM，EM-30plus，韩国COXEM公司）观察样品表面残炭的表面形貌和结构。

1.3.6 X射线光电子能谱表征：采用X射线光电子能谱表征仪（XPS，K-Alpha，美国Thermo Scientific公司）获得残炭表面的元素分布，XPS检测厚度约为10 nm。

1.3.7 气相阻燃分析：通过热重-红外联用分析仪（STA 4000-SP3，美国Perkin Elmer公司）对气相裂解产物进行了分析。试样约为5 mg。

1.3.8 力学性能测试：通过万能力学试验机（AGS-X，日本SHIMADZU公司）按照ASTM D638和D790标准分别以5 mm/min和2 mm/min的速率对复合材料进行拉伸强度和弯曲强度测试。采用摆锤式冲击试验机（承德精密试验机有限公司）根据标准ASTM D4812-11对复合材料进行无缺口冲击强度测试。

2 结果与讨论

2.1 EP/PBPP复合材料的阻燃性能分析

采用垂直燃烧测试仪、氧指数仪对纯EP及EP/PBPP复合材料的阻燃性能进行分析。如Fig.2(a)所示，纯EP极易被点燃，且点燃后伴有大量带火熔滴，持续燃烧超过90 s，氧指数仅为24.4%。而随着PBPP的引入，EP/PBPP复合材料的阻燃性能明显提高。仅添加4%的PBPP就使EP通过了UL-94 V-1级，氧指数达31.2%。当PBPP的引入量提高至6%时，EP/PBPP6复合材料获得了UL-94 V-0级，相比于纯的EP，氧指数提高了33.2%（Tab.1）。如Fig.2(b)所示，EP/PBPP6在2次点燃之后，离火后迅速自熄，且在燃烧样品底部形成了明显的膨胀炭层，其有效地在凝聚相中发挥了屏障作用，使EP/PBPP6复合材料获得了优异的阻燃性能[17]。

2.2 EP/PBPP复合材料的热分解行为分析

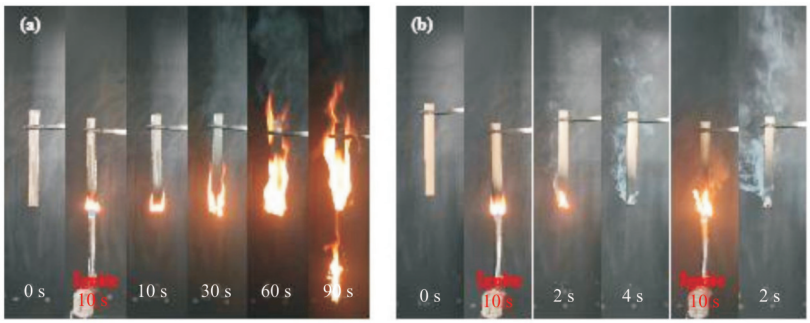


Fig. 2 Video screenshots from UL-94 tests of (a) EP and (b) EP/PBPP6 composites

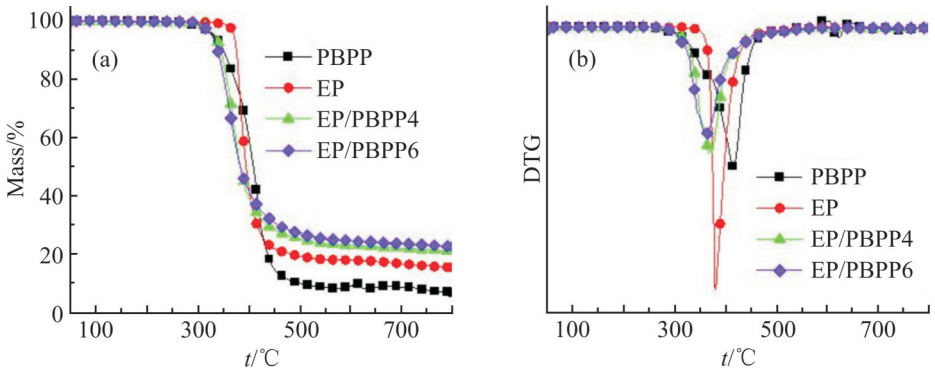


Fig. 3 (a)TGA and (b)DTG curves of EP and EP/PBPP composites in N_2

材料的阻燃性能与其热降解行为息息相关,为了进一步研究阻燃剂PBPP的引入对EP热降解行为的影响,通过热重分析仪对阻燃剂PBPP,EP及EP/PBPP复合材料在氮气中的热稳定性及热降解行为进行了分析,相应数据如Fig.3和Tab.2所示。如Tab.2所示,PBPP的初始分解温度($T_{initial}$,1%物质分解温度)为288.1 ℃,800 ℃残炭量达6.8%,这表明PBPP具有优异的热稳定性和一定的成炭性能。纯EP在N_2条件下的$T_{initial}$为351.4 ℃,随着PBPP的引入,EP/PBPP复合材料的$T_{initial}$和热降解速率峰值(R_{peak})随之降低,这表明PBPP引入促进了EP/PBPP材料基体的提前降解炭化,形成的炭层有效地在凝聚相中发挥了隔绝作用,从而使得EP/PBPP6的R_{peak}相比于纯EP降低了58.4%。与此同时,根据EP/PBPP复合材料残炭量理论值($RM_{calculation}$)计算式(1)得出理论残炭量应为14.9%,EP/PBPP复合材料的实际残炭量为22.6%,实际残炭量为理论值的1.5倍,这表明PBPP的引入有效地提高了EP复合材料的成炭性能。

$$RM_{calculation}=a\times RM_{PBPP}+b\times RM_{EP} \quad (1)$$

式中:RM_{PBPP}和RM_{EP}——分别代表PBPP和EP各自实际的成炭量;a, b——分别代表PBPP和EP在EP/

Tab. 2 Thermal degradation data of EP and EP/PBPP composites in N_2

Sample	$T_{initial}$/℃	(R_{peak}/T_{peak})/(%·min^{-1}·℃$^{-1}$)	Char residue at 800 ℃/%
PBPP	288.1	13.7/415.5	6.8
EP	351.4	25.7/380.4	15.5
EP/PBPP4	304.8	12.3/367.2	21.2
EP/PBPP6	301.5	10.7/358.4	22.6

$T_{initial}$: initial thermal decomposition temperature, 1% mass loss; R_{peak}: the maximum thermal degradation peak

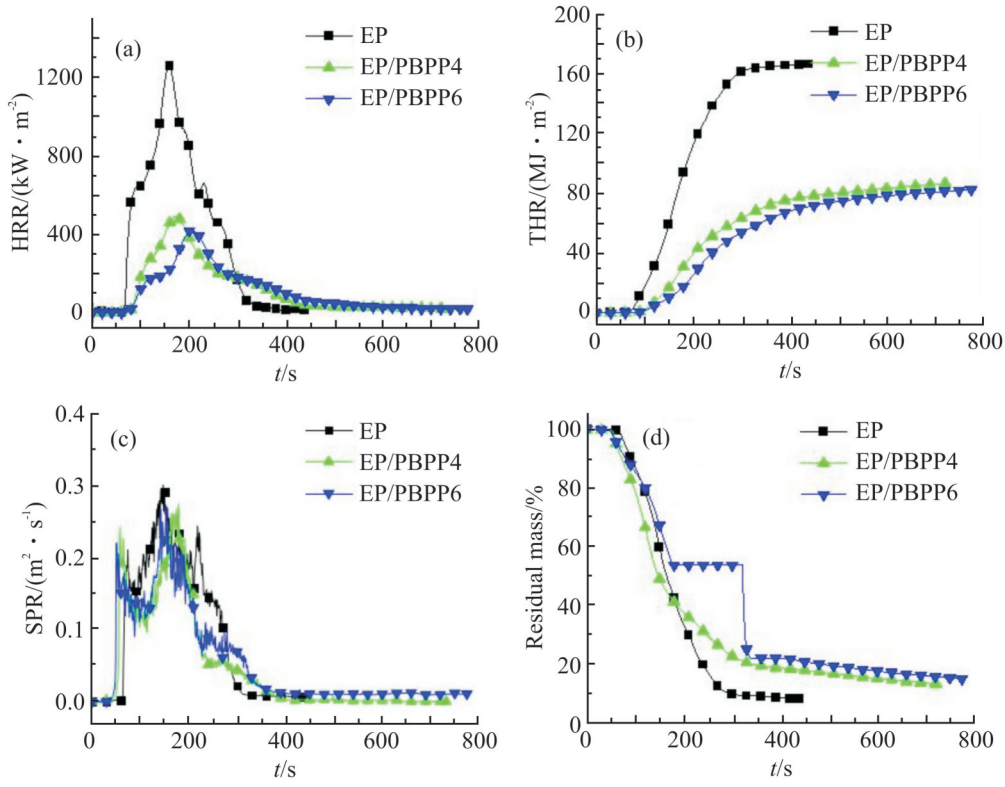


Fig. 4 (a)HRR, (b)THR, (c)SPR and (d)RM curves of EP and EP/PBPP composites

PBPP复合材料中所占的比例。

2.3 EP/PBPP复合材料的燃烧行为分析

为了进一步分析阻燃剂PBPP的引入对EP材料燃烧行为的影响，通过锥形量热仪模拟了纯EP和EP/PBPP复合材料在真实火灾条件下燃烧行为的变化，相应的锥形量热仪测试的热释放速率（HRR）、总热释放量（THR）、烟释放速率（SPR）及质量损失率（RM）曲线如Fig.4所示，相关的测试数据已列于Tab.3中。

如Tab.3所示，随着PBPP引入量的提高，EP/PBPP复合材料的点燃时间（TTI）随之降低，这表明PBPP的引入对EP具有一定的催化炭化性能。与此同时，纯的EP一旦被引燃，会迅速释放出大量的热量，其PHRR为1278.4 kW/m^2，THR高达167.2 MJ/m^2。PBPP引入后，EP/PBPP复合材料的PHRR随之降低，当阻燃剂PBPP引入量仅为6%时，EP/PBPP复合材料的PHRR降低了67%。这是因为PBPP的引入促进了EP复合材料基体的提前降解炭化，形成的炭层有效地在凝聚相中发挥了屏障作用，因此，和纯的EP相比，EP/PBPP6复合材料的THR降低了近50%。

在真实的火灾过程中，烟释放导致的窒息有时可能比热释放更致命。纯EP和EP/PBPP复合材料的SPR曲线如Fig.4(c)所示。测试表明，纯EP在燃烧过程中释放了大量的烟气，其PSPR可达0.302 m^2/s。当6%的PBPP引入到EP中，EP/PBPP6复合材料的PSPR降低至0.268 m^2/s，这表明PBPP的引入可促进EP复合材料的交联炭化，将更多的可燃物留在了凝聚相中，且形成的炭层有效地在凝聚相中发挥了挡板作用，从而有效地降低了EP/PBPP复合材料的烟释放速率，这可以通过Fig.4(d)中的复合材料的RM曲线得到进一步证明。非常明显随着PBPP的引入，相比于纯EP和EP/PBPP4，EP/PBPP6的RM曲线中明显出现了一个平台期。这是由于阻燃剂PBPP的引入促进了EP复合材料高质量炭层的形成，使其快速膨胀到加热锥部，导致残炭出现明显了平台。这进一步表明阻燃剂PBPP在EP中具有优异的炭化性能。

为了评估阻燃剂PBPP在EP复合材料中发挥的阻燃模式，根据式(2)~式(4)，对材料的阻燃模式进行了分析，

$$E_{\text{Physical barrier}}=1-(\text{PHRR}_{\text{FREP}}/\text{PHRR}_{\text{EP}})/(\text{THR}_{\text{FREP}}/\text{THR}_{\text{EP}}) \quad (2)$$

$$E_{\text{Flame inhibition}}=1-\text{av-EHC}_{\text{FREP}}/\text{av-EHC}_{\text{EP}} \quad (3)$$

$$E_{\text{Catalytic charring}}=1-\text{TML}_{\text{FREP}}/\text{TML}_{\text{EP}} \quad (4)$$

式中：$E_{\text{Physical barrier}}$——EP/PBPP复合材料形成炭层的阻隔效应；$E_{\text{Flame inhibition}}$——EP/PBPP复合材料的火焰抑制效应；$E_{\text{Catalytic charring}}$代表PBPP的引入对EP基体的促进成炭效应。由Tab.4表明，PBPP的阻燃模式是以形成炭层的阻隔效应为主、火焰抑制效应和促进成炭效应为辅的一种协同阻燃模式。

2.4 EP/PBPP复合材料的残炭分析

锥形量热测试后，残炭的电子照片、微观形貌及化学结构组成有利于进一步研究EP/PBPP复合材料在凝聚相的作用机制。因此，Fig.5通过电子照片及

Tab. 3 CC data of EP and EP/PBPP composites

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m^{-2})	T_{PHRR}/s	THR/(MJ·m^{-2})	PSPR/(m^2·s^{-1})	Char residue/%	EHC/(MJ·kg^{-1})
EP	64	1278.4	158	167.2	0.302	8.2	30.2
EP/PBPP4	52	494.9	171	86.9	0.269	13.4	26.7
EP/PBPP6	49	422.7	203	82.9	0.268	15.1	26.1

Tab. 4 Quantitative assessment of the flame-retardant modes for EP and EP/PBPP composites

Samples	$E_{\text{Physical barrier}}$/%	$E_{\text{Flame inhibition}}$/%	$E_{\text{Catalytic charring}}$/%
EP/PBPP4	25.5	11.6	5.7
EP/PBPP6	33.3	13.6	7.5

SEM测试对纯EP、EP/PBPP4和EP/PBPP6复合材料锥形量热测试后的残炭进行了分析。

Tab. 5 XPS details for EP and EP/PBPP6 composites

Samples	C_{1s}/%	O_{1s}/%	N_{1s}/%	P_{2p}/%
EP	84.48	12.28	3.24	
EP/PBPP6	70.60	22.89	3.45	3.07

如Fig.5(a, a_1, a_2, a_3)所示，EP燃烧后的残炭量很少，且炭层呈碎片状，表面存在大量的孔洞。随着PBPP的添加，炭层膨胀的高度明显提高，如Fig.5(c, c_1, c_2, c_3)所示，当PBPP质量分数为6%时，EP/PBPP6炭层的膨胀高度从纯EP的1.1 cm增加至7.5 cm，与纯EP相比增长了近7倍，并且炭层表面的孔洞越来越少，表面变得更加光滑，连续性和致密度显著提高。由此可见，PBPP的引入可以显著提高EP复合材料的残炭量，形成的高质量炭层起到阻隔热量、氧气及可燃物传递的作用，从而有效地在凝聚相中发挥了优异的阻燃作用。

通过XPS，FT-IR和LRS对EP及EP/PBPP复合材料残炭的化学结构进行分析。如Fig.6(b)所示，纯EP残炭的C_{1s}光谱在287.8 eV，285.1 eV，284.3 eV和284.0 eV处的峰值分别对应C=O，C—O，C—N和C—C，随着PBPP的引入，EP/PBPP6复合材料残炭的C_{1s}光谱和纯EP残炭的C_{1s}基本相似，然而相比于纯EP的残炭的C_{1s}光谱，其C—C峰所占的比重明显增加，这表明在燃烧过程中，PBPP的引入促进了EP复合材料的脱水炭化；与此同时，如Fig.6(a)和Tab.5所示，EP/PBPP6复合材料的残炭相比于纯EP，检测到磷元素的存在，且残炭的P为3.07%，通过对EP/PBPP6复合材料的残炭的P2p进行分峰处理，如

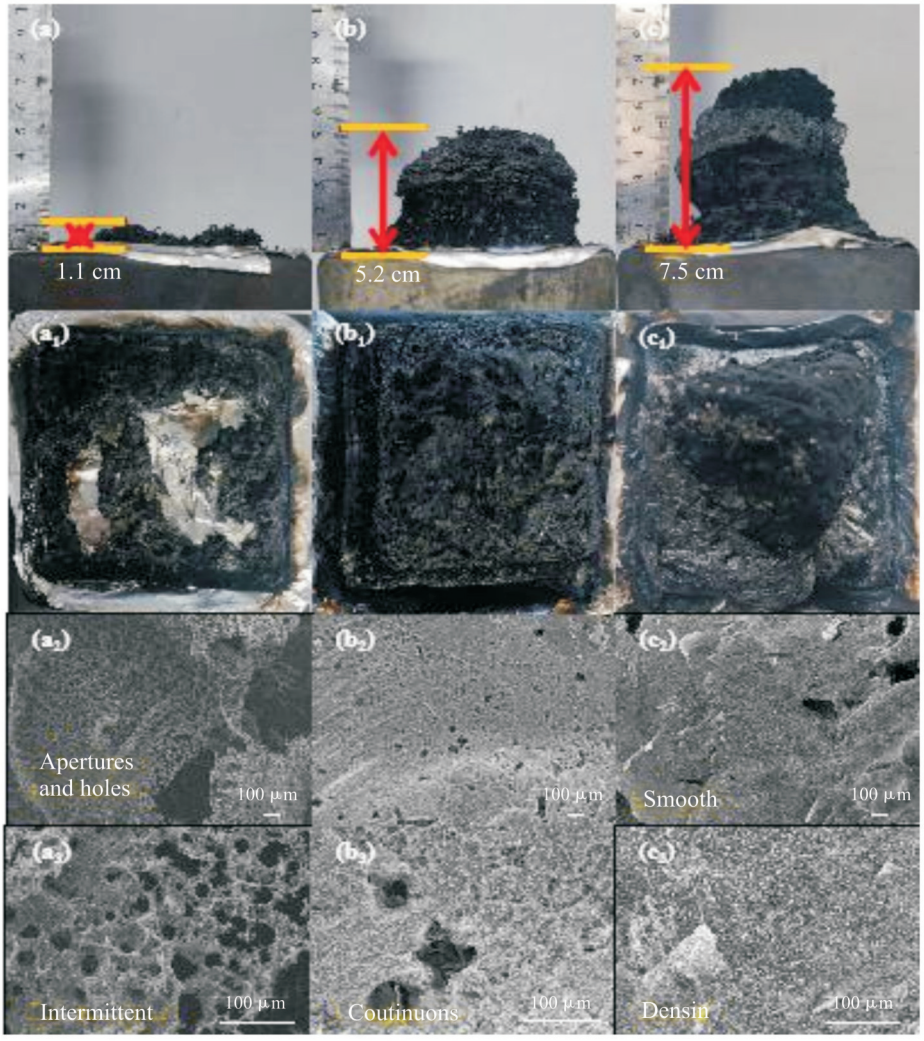


Fig. 5 Digital and SEM images of char residue of (a) EP, (b) EP/PBPP4 and (c) EP/PBPP6 composites after CC test

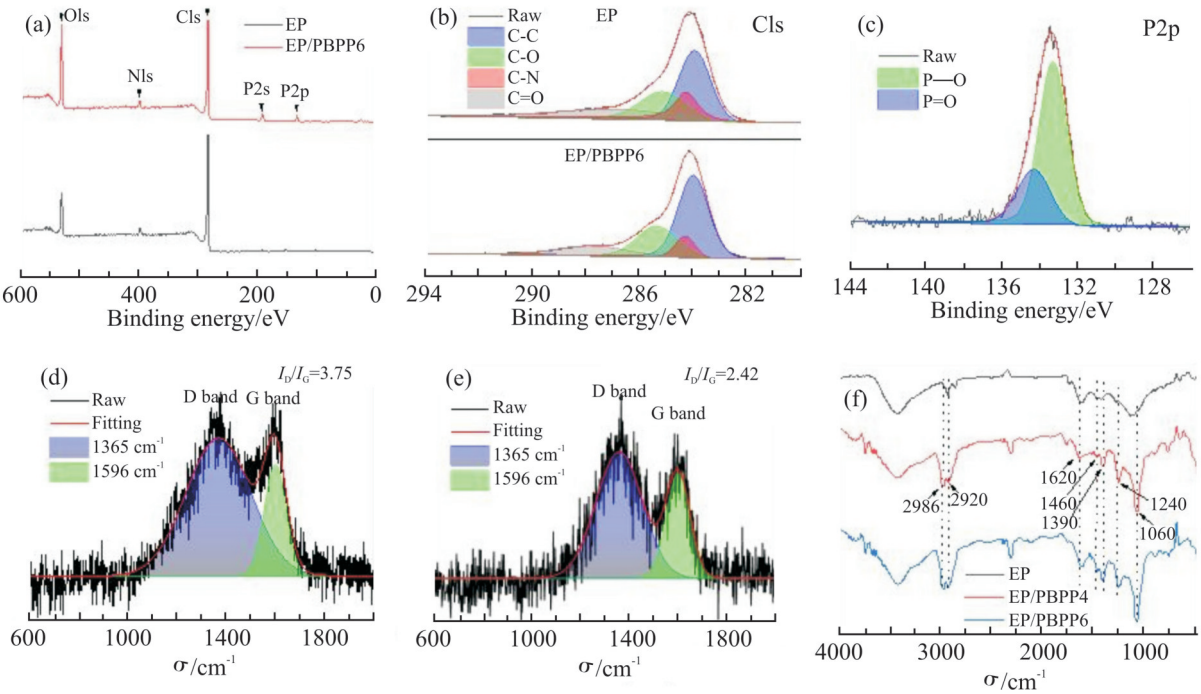


Fig. 6 XPS survey, C_{1s} and P_{2p} spectra of residual char of pure (a, b) EP and (a, b, c) EP/PBPP6 composites; Raman spectra of residual char for (d) EP and (e) EP/PBPP6 composites; (f) FT-IR analysis of residual char of EP, EP/PBPP4 and EP/PBPP6 composites

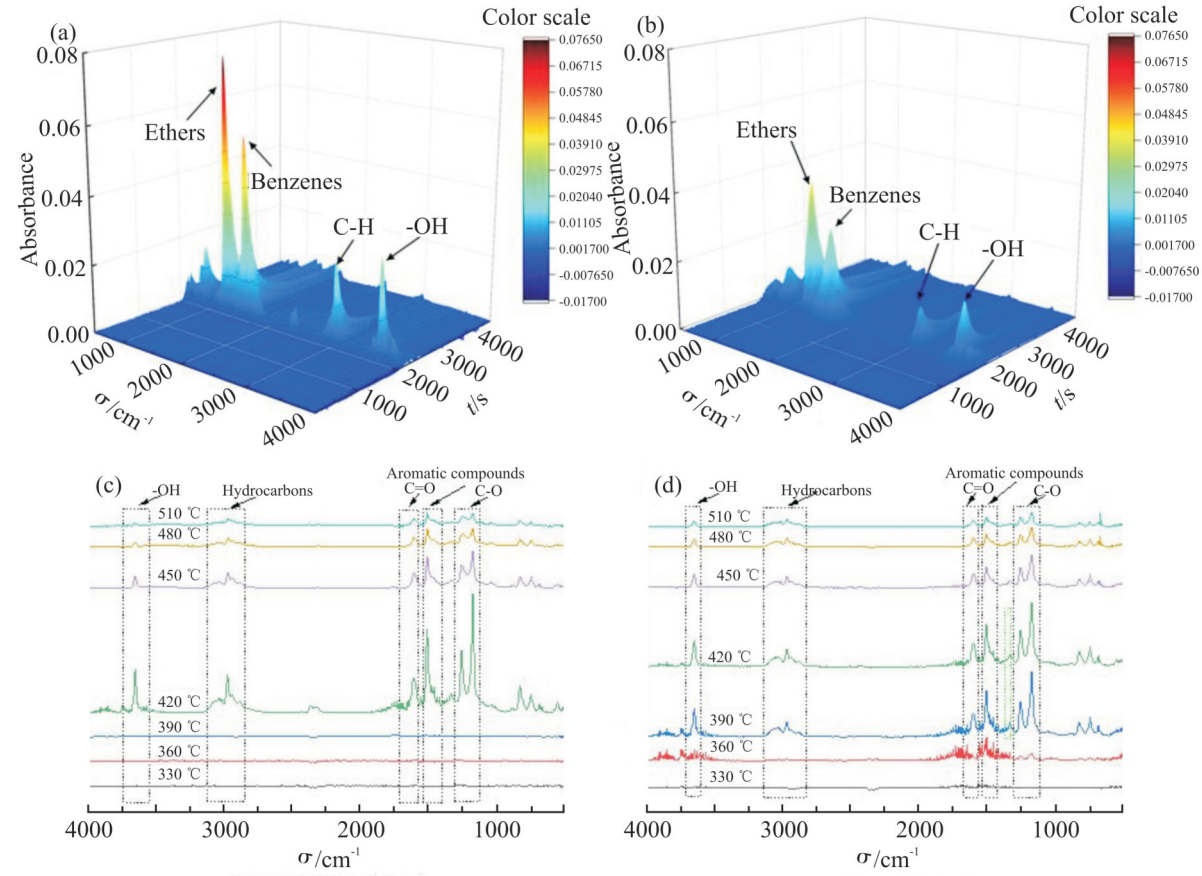


Fig. 7 3D TG-FT-IR spectra of pyrolysis products for pure (a) EP and (b) EP/PBPP6 composites; absorbance of pyrolysis products of pure (c) EP and (d) EP/PBPP6 at different temperatures

Fig.6(c)，表明，在EP/PBPP6复合材料的残炭中存在P=O（134.3 eV）和P—O（133.3 eV）[18]，这表明，PBPP分解过程中产生了磷酸类化合物，在促进基体炭化的同时，有效地留于残炭中。EP和EP/PBPP复合材料残炭的LRS分析如Fig.6(d)和Fig.6(e)所示，随着PBPP的引入，EP/PBPP残炭的I_D/I_G值从纯EP的3.75下降到2.42，这进一步证明，PBPP的引入有效地提高了炭层的石墨化程度，从而使炭层获得了优异的强度。Fig.6(f)为EP及EP/PBPP复合材料残炭的FT-IR分析，可以观察到，2986 cm^{-1}，2920 cm^{-1}和1620 cm^{-1}处的吸收峰属于C—H和苯环的特征吸收峰，且随着PBPP添加量的提高，EP/PBPP复合材料残炭的C—H和芳香环的峰值不断提高；1460 cm^{-1}，1390 cm^{-1}，1240 cm^{-1}和1060 cm^{-1}处的吸收峰分别对应着P—C，P=O和P—O。综上，PBPP分解产生的磷酸类化合物有效促进了EP基体的降解和脱水炭化，形成的致密、膨胀的炭层在凝聚相中，阻止了热量、氧气及可燃性挥发物的传递，从而提高了EP复合材料的阻燃和抑烟性能。

2.5　EP/PBPP复合材料的气相裂解产物分析

为进一步分析PBPP对EP材料热降解过程中气相产物的影响，通过TG-IR测试对EP及EP/PBPP复合材料的气相产物进行了分析。Fig.7(a)和Fig.7(b)显示了纯EP及EP/PBPP复合材料燃烧过程中气相产物的3D TG-IR光谱。由Fig.7(a)得知，纯EP的主要气相裂解产物为水和酚类(3651 cm^{-1})、烃类(3033 cm^{-1}，2975 cm^{-1}，2936 cm^{-1}，2880 cm^{-1})、CO_2(2363 cm^{-1}，2327 cm^{-1})，CO (2085 cm^{-1})，苯类(1608 cm^{-1}，1560 cm^{-1}，1508 cm^{-1}，1458 cm^{-1})和醚类(1258 cm^{-1}，1179 cm^{-1})。而随着PBPP的引入，EP/PBPP复合材料的热分解产物几乎和纯EP相同，但是EP/PBPP复合材料的气相分解产物总量明显降低。由Fig.7(d)可以看出，相比于纯EP，EP/PBPP复合材料的烃类、苯类及醚类物质的释放得到明显的抑制；且在1336 cm^{-1}明显检测到P=O生成，这进一步表明，PBPP的引入促进了EP材料基体的提前降解炭化，形成的炭层在凝聚相中发挥了优异的屏蔽作用，此外，PBPP在分解过程中产生了含磷自由基，有效地在气相中捕获了基体分解产生的H•，O•和HO•，从而赋予了EP复合材料优异的阻燃性能。

2.6　EP/PBPP复合材料的阻燃机制分析

基于上述分析，PBPP在EP中的阻燃机制如Fig.8所阐明。如Fig.8所示，纯的EP非常易燃，且燃烧过程中释放大量的热量及浓烟，这给EP的应用带来了严重的火灾隐患。然而，随着PBPP的引入，其在气相和凝聚相中都发挥了一定的阻燃作用。在气

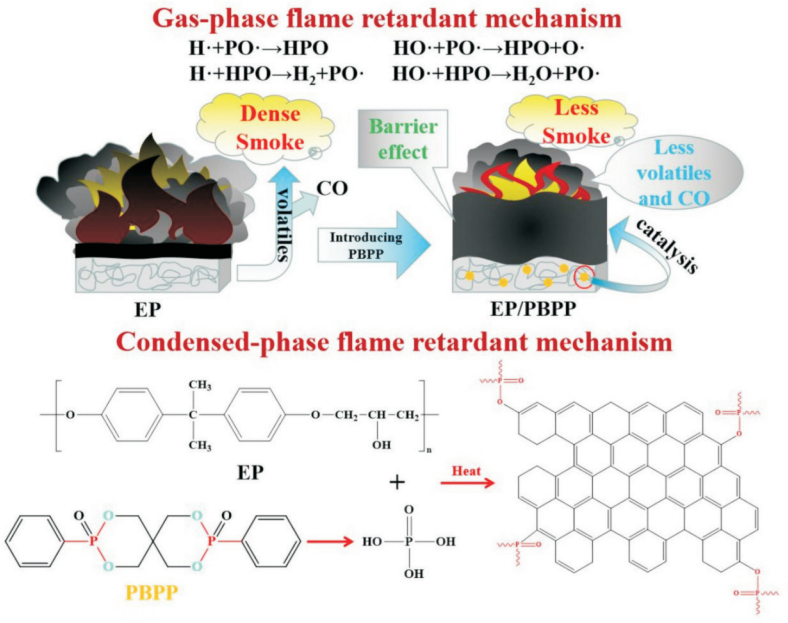


Fig. 8　Schematic diagram of the flame retardant mechanism of EP/PBPP composites

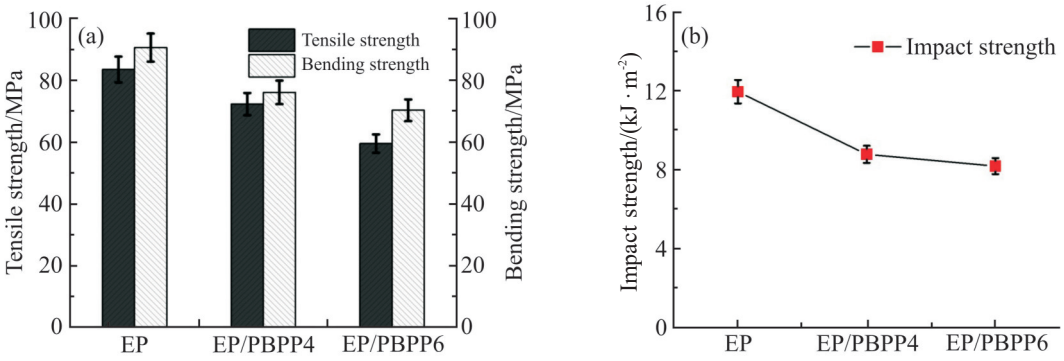


Fig. 9 (a) Tensile and bending strength and (b) impact strength of EP/PBPP composites

相中，PBPP分解产生的含磷自由基有效地抑制了EP复合材料的自由基链式反应。在凝聚相中，PBPP分解产生的磷酸类化合物，促进了EP复合材料的提前降解炭化；形成的炭层具有高的致密度、强度及石墨化程度，有效地在凝聚相中限制了热量、可燃性挥发物及氧气的传递。因此，EP/PBPP复合材料获得了出色的火安全性能。

2.7 EP/PBPP复合材料的力学性能分析

为探究PBPP的引入对EP力学性能的影响，对EP/PBPP复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度进行了测试，结果如Fig.9所示。纯EP的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为80.5 MPa，90.6 MPa和12.0 kJ/m^2。随着PBPP的引入，EP/PBPP复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度均有所降低，但与当前所报道的EP阻燃剂相比[19~21]，EP/PBPP复合材料在获得UL-94 V-0级的同时，仍然保持着相对较高的力学性能，这对于满足当前新兴电子领域的使用需求具有重要的研究价值。

3 结论

本文将实验室合成的PBPP阻燃剂引入到EP中，成功制备了阻燃EP复合材料。当PBPP的质量分数达6%时，EP/PBPP复合材料的极限氧指数从纯EP的24.4%增加到32.5%，且顺利通过了UL-94 V-0级，PBPP在EP基体中展现了优异的阻燃效率。与此同时，相比于纯的EP，EP/PBPP复合材料的PHRR和THR分别下降了66.9%和50.4%。研究表明，PBPP的引入有效地促进了EP复合材料的提前降解炭化，从而形成了高质量的屏蔽炭层，有效地在凝聚相中阻止了氧气、热量和可燃物的传递。此外，PBPP分解产生的含磷自由基在气相中发挥了优异的抑制作用，PBPP优异的气相和凝聚相协同作用赋予了EP出色的阻燃性能，这对于制备高性能的阻燃EP复合材料具有重要的意义。

参考文献：

[1] 李玥, 叶林, 赵晓文. 碳纤维增强环氧树脂复合材料盐雾腐蚀行为及其老化分子机制[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5): 91-97.
Li Y, Ye L, Zhao X W. Salt-spray corrosion behavior and aging molecular mechanism of carbon fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(5): 91-97.

[2] Wang Z H, Liu B W, Zeng F R, *et al.* Fully recyclable multifunctional adhesive with high durability, transparency, flame retardancy, and harsh- environment resistance[J]. Science Advances, 2022, 8: 8527.

[3] Ruan K P, Zhong X, Shi X T, *et al.* Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: a mini-review[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100456.

[4] 徐为明, 潘毅, 邓瑾妮, 等. 基于联苯结构的可重加工自愈合形状记忆环氧树脂的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 27-35.
Xu W M, Pan Y, Deng J N, *et al.* Synthesis and characterization of reprocessable and self-healing shape memory epoxy resin based on biphenyl structure[J]. Polymer Materials Science &

Engineering, 2022, 38(1): 27-35.

[5] Zhao P F, Zeng W, Yang Z W, *et al.* Preparation of a novel functionalized magnesium- based curing agent as an intrinsic flame retardant for epoxy resin[J]. Chemosphere, 2021, 273: 129658.

[6] Yang S, Huo S Q, Wang J, *et al.* A highly fire- safe and smoke-suppressive single-component epoxy resin with switchable curing temperature and rapid curing rate[J]. Composites Part B, 2021, 207: 108601.

[7] Wang X Y, Wu K X, Zhou C Y, *et al.* Phenylenediamine - phenyl phosphonic acid salts toward good flame retardancy and smoke suppression epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: 53708.

[8] Xu Y, Qiu Y, Yan C T, *et al*. A novel and multifunctional flame retardant nucleating agent towards superior fire safety and crystallization properties for biodegradable poly (lactic acid) [J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32: 4210-4221.

[9] 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: 4282-4295.

[10] Liu L B, Xu Y, Xu M J, *et al.* Economical and facile synthesis of a highly efficient flame retardant for simultaneous improvement of fire retardancy, smoke suppression and moisture resistance of epoxy resins[J]. Composites Part B, 2019, 167: 422-433.

[11] Fang Y C, Zhou X, Xing Z Q, *et al*. Flame retardant performance of a carbon source containing DOPO derivative in PET and epoxy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 44639.

[12] 张君营, 郭润泽, 张志永, 等. HEACTP-DOPO与二乙基次膦酸铝协同阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(4): 50-58.

Zhang J Y, Guo R Z, Zhang Z Y, *et al*. HEACTP- DOPO and aluminum diethylphosphinate synergistic flame retardant epoxy resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(4): 50-58.

[13] Liu C, Li P, Xu Y J, *et al*. Epoxy/iron alginate composites with improved fire resistance, smoke suppression and mechanical properties[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 2567-2583.

[14] Ye G F, Huo S Q, Wang C, *et al.* One-step and green synthesis of a bio-based high-efficiency flame retardant for poly (lactic acid) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 192: 109696

[15] Yang S, Wang J, Huo S Q, *et al.* Preparation and flame retardancy of a compounded epoxy resin system composed of phosphorus/nitrogen- containing active compounds[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 398-406.

[16] Yan C T, Xu B T, Shan D P, *et al.* Fabrication and mechanism research of high- efficiency water- resistant flame retardant, transparent and mechanically reinforced polycarbonate composites[J]. Polymer Testing, 2023, 119: 107937.

[17] Liu L B, Xu Y, Pan Y, *et al.* Facile synthesis of an efficient phosphonamide flame retardant for simultaneous enhancement of fire safety and crystallization rate of poly (lactic acid) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127761.

[18] Xu Y, Yan C T, Du C L, *et al.* High-strength, thermal-insulating, fire- safe bio- based organic lightweight aerogel based on 3D network construction of natural tubular fibers[J]. Composites Part B, 2023, 261: 110809.

[19] Liang Y, Miao T L, Long Y, *et al.* Combination of expansible graphite and bismuth oxide for simultaneously improving the thermal behavior, fire performance and mechanical property of intumescent flame-retardant epoxy resins[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30: 335.

[20] 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, 2022, 2: 20230004.

[21] Chen C J, Qin S Q, Wang X L, *et al.* Flame-retardant synergistic effect of hydroquinone bis (diphenyl phosphate) and tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate on epoxy resin[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80: 6385-6404.

Preparation of Pentaerythritol Aryl Phosphonates and Their Mechanisms in Flame Retardant Epoxy Resins

Yongqi Chen[1,3], Yingxin Xiong[1,3], Chentao Yan[1,3], Chunmin Wang[2], Bin Li[1,3], Lubin Liu[1,2,3]

(*1. Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retardant Materials, Harbin 150040, China;2. Jiaxing Lingke Material Technology Co., Ltd., Jiaxing 314000, China;3. Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Harbin 150040, China*)

ABSTRACT: In order to improve the flame retardant performance of epoxy resin (EP), the flame retardant pentaerythritol aryl phosphonate (PBPP) was successfully prepared by nucleophilic substitution reaction using the traditional char-forming agents pentaerythritol (PER) and phenylphosphonyl dichloride (PPDC) as raw materials. PBPP was introduced into the EP matrix to prepared flame retardant EP composites. The tests show that the EP/PBPP6 composites successfully obtain UL-94 V-0 rating with the limiting oxygen index (LOI) of 32.5% when the mass fraction of PBPP is 6% , and the melting droplets of EP/PBPP are significantly suppressed. Thermogravimetric analysis show that the addition of PBPP promotes the early degradation and charring of the EP matrix and results in the formation of a dense and hard char layer on the surface of EP/PBPP composites, which effectively acts as barrier in condensed phase. Thus, the PHRR and THR of EP/PBPP composites are reduced by 66.9% and 50.4% compared to pure EP. In addition, the phosphorus-containing radicals generated during the decomposition of PBPP effectively exert the inhibiting effect in gas phase, resulting in a significant reduction in the av-EHC of EP/PBPP composites and endowing the EP composites with excellent fire safety properties.

Keywords: epoxy resin; aryl phosphate ester; flame-retardant performance; flame-retardant mechanism