http://pmse.scu.edu.cn

双基阻燃剂DOPS-TEAIC的合成及阻燃环氧树脂的性能

胥 秋[1]，侯泽明[1]，宦宣英[1]，祁钰昭[1]，许松江[1]，宝冬梅[1]
高成涛[2]，邹光龙[1]，张玉鹏[1]，文 竹[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：以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)与三(2-丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯(TEAIC)为原料，合成了一种新型双基阻燃剂三(2-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物)-丙酸乙酯基)三嗪三酮(DOPS-TEAIC)。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振和质谱确定其结构，并将其应用于环氧树脂(EP)制备了EP/DOPS-TEAIC。采用热重分析、垂直燃烧、极限氧指数、锥形量热、热重-红外光谱联用和热裂解-气相色谱/质谱联用等手段研究了阻燃剂DOPS-TEAIC对EP的热稳定性、阻燃性能及热降解行为的影响，并深入分析了其阻燃机理。结果表明，阻燃剂DOPS-TEAIC能够提高EP的热稳定性、残炭量和阻燃性能，降低其热释放速率峰值(PHRR)和平均热释放速率(av-HRR)。当DOPS-TEAIC的质量分数为10.0 %时，EP/DOPS-TEAIC的LOI值提高至33.4%，达到UL-94 V-0级，其PHRR和av-HRR值比纯EP分别降低了34.2%和22.8%。阻燃剂DOPS-TEAIC主要通过稀释作用和自由基猝灭作用在气相发挥阻燃作用。

关键词：9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物；三嗪三酮；环氧树脂；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)09-0074-12

环氧树脂(EP)是用量最大、应用范围最广的三大热固性树脂之一，具有优异的力学性能、耐化学腐蚀、黏结性和电绝缘性等特点，被广泛应用于涂料、胶黏剂以及电子元件的绝缘封装[1~5]。然而，EP的阻燃性能较差，当接触火源时，会释放出大量的热和有毒烟雾，且离火后能持续燃烧，极易引发二次火灾，导致其应用范围受到极大限制[6]。因此，对其进行阻燃改性十分重要。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)分子中含有联苯结构和磷元素，具有较好的热稳定性和阻燃性能，而且其活泼的P—H键易与碳—碳双键[7,8]、碳—氮双键[9,10]、环氧基[11]、醌[12]、醛酮[13,14]等不饱和基团发生加成反应，得到了多种阻燃性能优异的磷杂菲类阻燃剂。此外，在DOPO中引入硫元素，通过硫代反应，用P=S键代替P=O键，即可获得9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)[15]。已有研究表明，引入硫元素能够增进磷的阻燃效果，含硫化合物在高温下会分解，释放出H_2SO_4等强酸，促进基材的脱水炭化，所以在凝聚相也能具有较好的阻燃效果[16]。而且引入硫元素后，P—H键的反应活性可以进一步增强，更易与不饱和基团发生加成反应，从而便于生成各种DOPS衍生物[17]。

目前，关于三(2-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)-丙酸乙酯基)三嗪三酮(DOPO-TEAIC)在EP中的应用研究已有文献报道，但须在添加量较大时，才表现出较好的阻燃效果[18]，而DOPS-三嗪三酮双基阻燃剂在EP中的阻燃应用研究鲜有文献报道。因此，为了构建新型高效阻燃体系，本文以

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0097
收稿日期：2023-07-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51863004)；贵州省省级科技计划项目(CXTD[2021]005，黔科合成果(2023)一般051，黔科合支撑[2024]一般048)
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；
高成涛，主要从事生物基与可降解高分子材料研究，E-mail: 903094068@qq.com

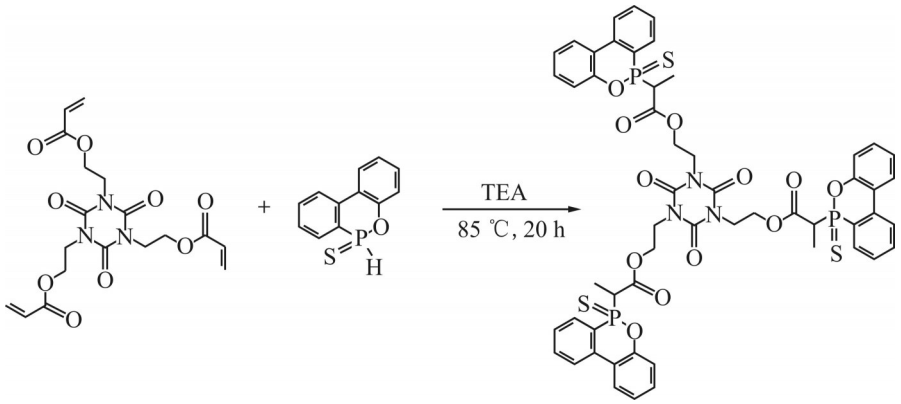


Fig. 1 Synthesis route of DOPS-TEAIC

Tab. 1 Formulation of flame retardant epoxy resins

Samples	*m*(EP)/g	*m*(DDS)/g	*m*(DOPS-TEAIC)/g	*w*(P)/%	*w*(S)/%
EP	100	31.6	0	0	0
EP/DOPS-TEAIC-2.5%	100	31.6	3.37	0.21	0.21
EP/DOPS-TEAIC-5.0%	100	31.6	6.93	0.42	0.44
EP/DOPS-TEAIC-7.5%	100	31.6	10.67	0.62	0.64
EP/DOPS-TEAIC-10.0%	100	31.6	14.62	0.83	0.86
EP/DOPS-TEAIC-12.5%	100	31.6	18.80	1.04	1.07

DOPS和三(2-丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯(TEAIC)为原料，制备了双基阻燃剂三(2-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物)-丙酸乙酯基)三嗪三酮(DOPS-TEAIC)，然后将其添加到EP中，最后对EP复合材料的阻燃性能和热降解行为进行了研究，并深入探究其阻燃机理。

1　实验部分

1.1　主要原料

DOPS：实验室自制[19]；TEAIC：98%，广东翁江化学试剂有限公司；三乙胺(TEA)：分析纯，成都科龙化工试剂厂；二氧六环：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；4,4'-二氨基二苯砜 (DDS)：97%，上海麦克林生化科技有限公司；环氧树脂E51：工业级，湖南岳阳巴陵石化有限公司。

1.2　阻燃剂DOPS-TEAIC的合成

首先，按照文献[19]合成DOPS。然后，向250 mL三口烧瓶中加入DOPS(34.8 g，150 mmol)、三乙胺(2 g，20 mmol)和70 mL二氧六环，搅拌并混合均匀。再将TEAIC (26.4 g，50 mmol)于40 ℃在50 mL二氧六环中充分溶解。将TEAIC的二氧六环溶液缓慢滴加至上述反应体系，85 ℃反应20 h。待反应结束并冷却至室温后，用蒸馏水洗涤数次，干燥后得到纯白色固体产物，收率为83%，熔点(m.p)为105.7~106.3 ℃。化学反应式如Fig.1。

1.3　复合材料EP/DOPS-TEAIC的制备

对EP进行加热以降低其黏度，然后按照Tab.1中的配方将阻燃剂DOPS-TEAIC添加到EP中，升温并不断搅拌，确保其在EP中均匀分散并熔融，随后加入适量DDS固化剂，并升温至140 ℃，迅速搅拌至体系透明，再将混合物立即置于真空干燥箱中脱气。最后，将混合物倒入聚四氟乙烯模具中，先在150 ℃固化3 h，再升温至180 ℃固化5 h，待样条冷却至室温后，脱模，制得测试样条。DOPS-TEAIC的质量分数为2.5 %，5.0 %，7.5 %，10.0 %和12.5 %的EP复合材料分别记为EP/DOPS-TEAIC-2.5%，EP/DOPS-TEAIC-5.0%，EP/DOPS-TEAIC-7.5%，EP/DOPS-TEAIC-10.0%和EP/DOPS-TEAIC-12.5%。

1.4 测试与表征

1.4.1 化学结构分析：^{1}H-NMR和^{31}P-NMR核磁共振光谱采用AVANCE III HD光谱仪(瑞士Bruker公司)测定，溶剂为$CDCl_3$；高分辨质谱(HR-MS)采用X-500 QTOF质谱仪(SCIEX公司)测定，溶剂为CH_2Cl_2，扫描速度为26000 s^{-1}，精度为25×10^{-6}，分辨率为25 u；傅里叶变换红外光谱(FT-IR)采用Nicolet 6700光谱仪(美国Thermo仪器公司)记录，样品通过KBr压片法制备。

1.4.2 热重分析(TGA)：采用TGA55型热重分析仪(美国TA公司)进行分析，以10 ℃/min的升温速率在氮气气氛中从25 ℃升温至700 ℃，样品质量为5~10 mg。

1.4.3 极限氧指数(LOI)：参照国标GB/T 2406.1-2008，采用JF-5型极限氧指数测试仪(南京炯雷仪器有限公司)进行测定，样条尺寸为80(±5) mm×6.5(±0.5) mm×3.0(±0.25) mm。

1.4.4 垂直燃烧(UL-94)：参照国标GB/T 2408-2021，采用CZF-5型垂直燃烧测试仪(江苏卓恒测控技术有限公司)进行测试，样条尺寸为125(±5) mm×13.0(±0.3) mm×3.0(±0.2) mm。

1.4.5 锥形量热(CONE)：参照标准ISO 5660-1-2002，采用VOUCH 6810型锥形量热测试仪(苏州阳屹沃尔奇公司)进行测试，热流强度为35 kW/m^2，样品尺寸为100(±5) mm×100(±5) mm×3(±0.5) mm。

1.4.6 热重-红外光谱(TG-FTIR)：采用TG209F3&TENSOR27型热重-红外光谱分析仪(德国NETZSCH & Bruker公司)进行分析。在氮气气氛下，升温速率为20 ℃/min, 从25 ℃升温至700 ℃，气体流速为60 mL/min，样品质量为15~20 mg，红外气体池波数范围为400~4500 cm^{-1}。

1.4.7 形貌表征：采用扫描电镜(SEM，QUANTA FEG 250型，美国FEI公司)分析，对燃烧后的残炭断面进行真空喷金处理，加速电压为20 kV。

1.4.8 X射线光电子能谱(XPS)：通过Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱分析仪(赛默飞世尔科技有限公司)对残炭表面元素含量和化学键类型进行分析。全谱扫描通能为150 eV，步长1

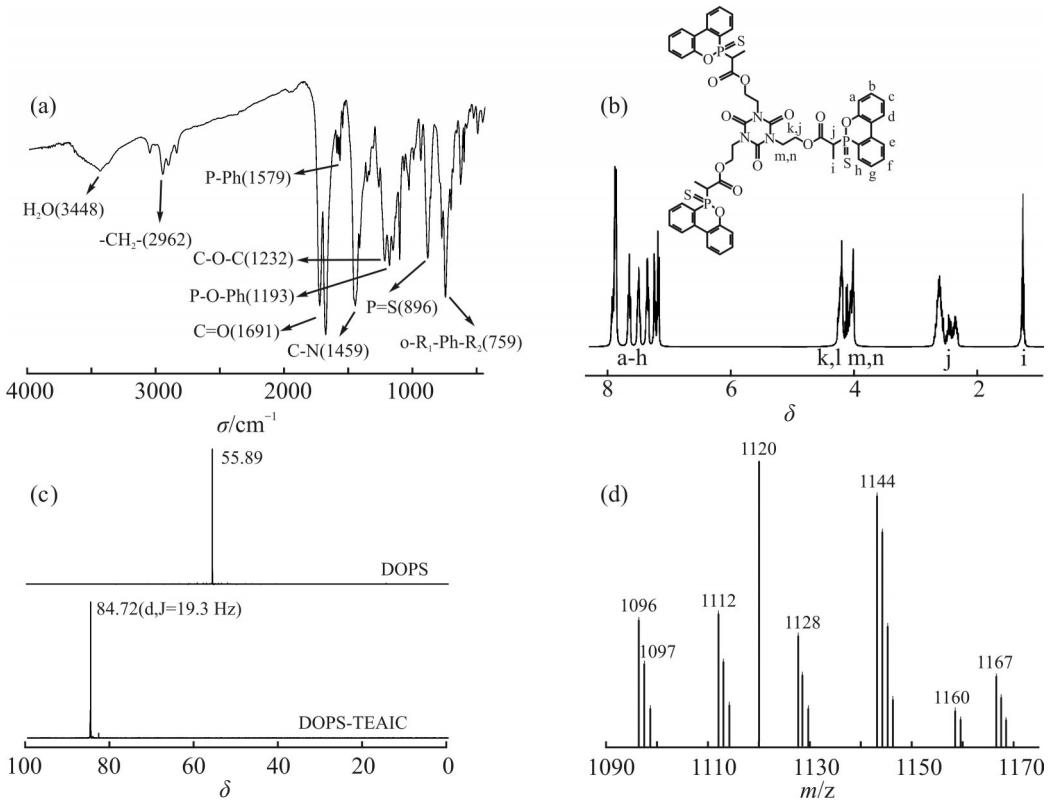


Fig. 2 (a) FT-IR, (b) ^{1}H-NMR, (c) ^{31}P-NMR and (d) MS spectra of DOPS-TEAIC

eV;细谱扫描通能为50 eV,步长0.1eV。

1.4.9 热裂解气相色谱-质谱联用(Py-GC/MS):利用热裂解气相色谱-质谱联用(Perkin-Elmer Clarus680-SQ8型,美国珀金埃尔默公司)进行分析,使样品在氮气气氛、500 ℃进行热裂解。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂DOPS-TEAIC的结构表征

通过红外、核磁和高分辨质谱对阻燃剂DOPS-TEAIC进行结构表征,结果见Fig.2。FT-IR(KBr)σ (cm^{-1}): 3448(—OH), 1232(C—O—C), 896(P=S), 759(o—R_1—Ph—R_2), 1193(P—O—Ph), 1579(P—Ph), 1459(C—N), 1691(—C=O), 2962(—CH_2—)。由Fig.2(a)可见,目标分子中的特征化学键在谱图中均有体现,同时原料DOPS中的P—H键(2364 cm^{-1})和C=C特征吸收峰消失。^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.80~8.05(m, 6H), 7.58~7.74(m, 6H), 7.50(dq, *J*=7.5, 4.3, 3.8 Hz, 3H), 7.32~7.44(m, 3H), 7.20 (dd, *J*=23.2, 8.3 Hz, 6H), 4.22 (dt, *J*=19.6, 5.2 Hz,6H), 3.91~4.16(m, 6H), 2.21~2.76(m, 3H), 1.25 (t, *J*=7.1 Hz, 3H)。^{31}P-NMR (160 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 84.72 (d, *J*=19.3 Hz)。DOPS-TEAIC的理论相对分子质量为1120,质谱中1120为DOPS-TEAIC单分子的值,因此测量值与理论值一致。根据以上测试结果,确定已成功合成出阻燃剂DOPS-TEAIC。

2.2 阻燃剂DOPS-TEAIC的热稳定性

由于基材的热稳定性和阻燃性能受阻燃剂自身热性能的影响[20],因此有必要对阻燃剂DOPS-TEAIC进行TGA测试。由Fig.3可知,DOPS-TEAIC的热分解过程主要包含2个热失重阶段:第1阶段的峰温(T_{P1})值为383.12 ℃,最大热失重速率(R_{max1})为1.57 %·℃$^{-1}$,推测该阶段的热失重可能是由于DOPS-TEAIC中磷杂菲基团的分解所致;第2阶段的T_{P2}值为400.00 ℃,R_{max2}为0.86%·℃$^{-1}$,此阶段的热失重可能是由于DOPS-TEAIC中三嗪三酮基团的分解所致。DOPS-TEAIC的初始分解温度($T_{5\%}$)为273.68 ℃,500 ℃后无明显的热失重,热分解反应趋于稳定,650 ℃时的残炭率为13.77 %。结合阻燃剂DOPS-TEAIC的TGA和熔点测试结果,可以确定EP/DOPS-TEAIC复合材料的热稳定性较好,可以采用熔融法制备EP固化物。

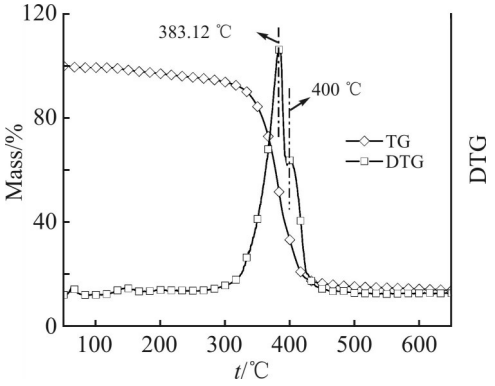


Fig. 3 TG-DTG curves of DOPS-TEAIC in N_2

2.3 阻燃剂DOPS-TEAIC对EP热稳定性的影响

为了进一步研究阻燃剂DOPS-TEAIC对EP热性能的影响,对复合材料EP/DOPS-TEAIC进行TGA分析,其热分解数据见Tab.2,TG-DTG曲线见Fig.4。结合Fig.4和Tab.2可知,纯EP和EP/DOPS-TEAIC均只有1个热失重阶段。加入阻燃剂后,EP/DOPS-TEAIC的$T_{5\%}$均低于纯EP,且随着阻燃剂添加量的增大而逐渐降低,当DOPS-TEAIC的含量为10.0%时,复合材料的$T_{5\%}$与纯EP相比下降了约8.75%。这可能是由于DOPS-TEAIC以共混的方式添加到EP基材中,在固化过程中EP/DOPS-TEAIC的交联密度低于纯EP,而交联密度的降低会使材料的$T_{5\%}$下降[21]。纯EP的R_{max}为2.18 %·℃$^{-1}$,EP复合材料的R_{max}均低于纯EP,而且随着DOPS-TEAIC添加量的增大而逐渐降低,EP/DOPS-TEAIC-10.0%的R_{max}为1.29 %·℃$^{-1}$,比纯EP降低了约40.83%,这说明DOPS-TEAIC能有效提高材料在高温下的热稳定性。700 ℃时,纯EP的残炭量为13.20%,而EP/DOPS-TEAIC的残炭量均高于纯EP,且随着DOPS-TEAIC含量的增大,残炭量逐渐升高。与纯EP相比,EP/DOPS-TEAIC-5.0%,EP/DOPS-TEAIC-7.5%和EP/DOPS-TEAIC-10.0%分别提高了34.92%,61.44%和73.33%。说明DOPS-TEAIC可以显著提高EP的成炭能力,这可能是因为DOPS-TEAIC中的DOPS基团在热分解过程中会产生磷、硫的含氧酸,促使EP基材脱水成炭,从而提高了其高温下的残炭量[22]。

2.4 阻燃剂DOPS-TEAIC对EP阻燃性能的影响

为了探讨阻燃剂DOPS-TEAIC在EP中的阻燃

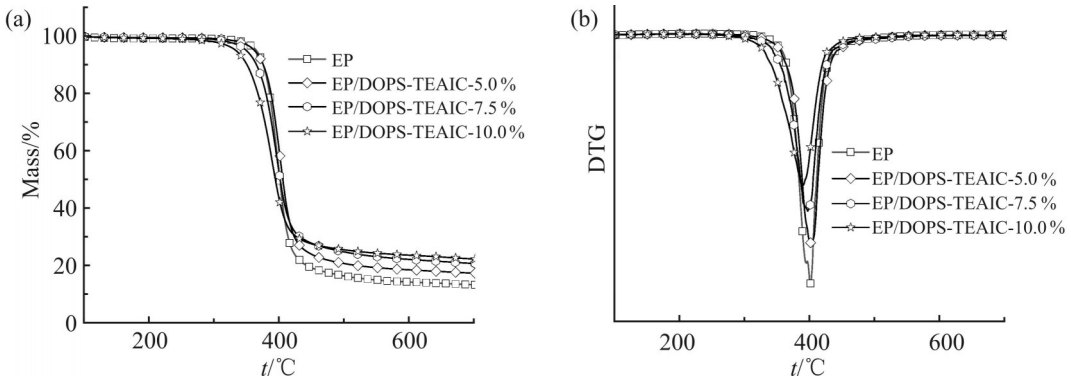


Fig. 4 (a) TG and (b) DTG curves of EP and EP composites

Tab. 2 TG data of EP and EP composites

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_p/℃	R_{max}/(%·℃$^{-1}$)	Char residues at 700 ℃/%
EP	363.3	399.5	2.18	13.20
EP/DOPS-TEAIC-5.0%	360.1	400.2	1.74	17.81
EP/DOPS-TEAIC-7.5%	347.6	395.0	1.54	21.31
EP/DOPS-TEAIC-10.0%	331.5	387.3	1.29	22.88

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

Samples	LOI/%	t_1/s	t_2/s	Rating	Dripping
EP	22.2	-	-	N.R.	No
EP/DOPS-TEAIC-2.5%	31.0	16.65	24.56	V-2	No
EP/DOPS-TEAIC-5.0%	31.7	13.62	12.40	V-1	No
EP/DOPS-TEAIC-7.5%	32.5	11.66	9.22	V-1	No
EP/DOPS-TEAIC-10.0%	33.4	2.27	6.57	V-0	No
EP/DOPS-TEAIC-12.5%	34.2	4.72	3.48	V-0	No

效果，对样条进行LOI和UL-94测试，数据结果见Tab.3。由Tab.3可知，纯EP的LOI值为22.2%，无法通过UL-94测试。在添加阻燃剂DOPS-TEAIC后，EP的LOI值和UL-94等级均明显提高，并且随着DOPS-TEAIC添加量的增大，LOI值和UL-94等级逐渐升高。EP/DOPS-TEAIC-10.0%的LOI值达到了33.4%，相对于纯EP提高了约50.45%。此外，第1次点火后的平均燃烧时间(t_1)和第2次点火后的平均燃烧时间(t_2)分别缩短为2.27 s和6.57 s，均低于10 s，达到UL-94 V-0级。由此可见，阻燃剂DOPS-TEAIC可以明显改善EP的阻燃性能。

为了进一步研究DOPS-TEAIC对EP燃烧行为的影响，对EP及其阻燃复合材料进行了CONE测试，得到了点燃时间(TTI)、平均热释放速率(av-HRR)、热释放速率峰值(PHRR)、总烟生成量(TSP)、生烟速率(SPR)和质量损失速率(MLR)和最大平均热释放速率(MARHE)等数据，结果见Tab.4，此外，HRR，TSP，SPR和MLR曲线见Fig.5。从Tab.4和Fig.5可见，随着DOPS-TEAIC添加量的增大，复合材料的TTI逐渐缩短，这一变化趋势与TGA结果一致，初步推测这可能是因为阻燃剂DOPS-TEAIC的加入促进了EP的降解。此外，与纯EP相比，阻燃剂

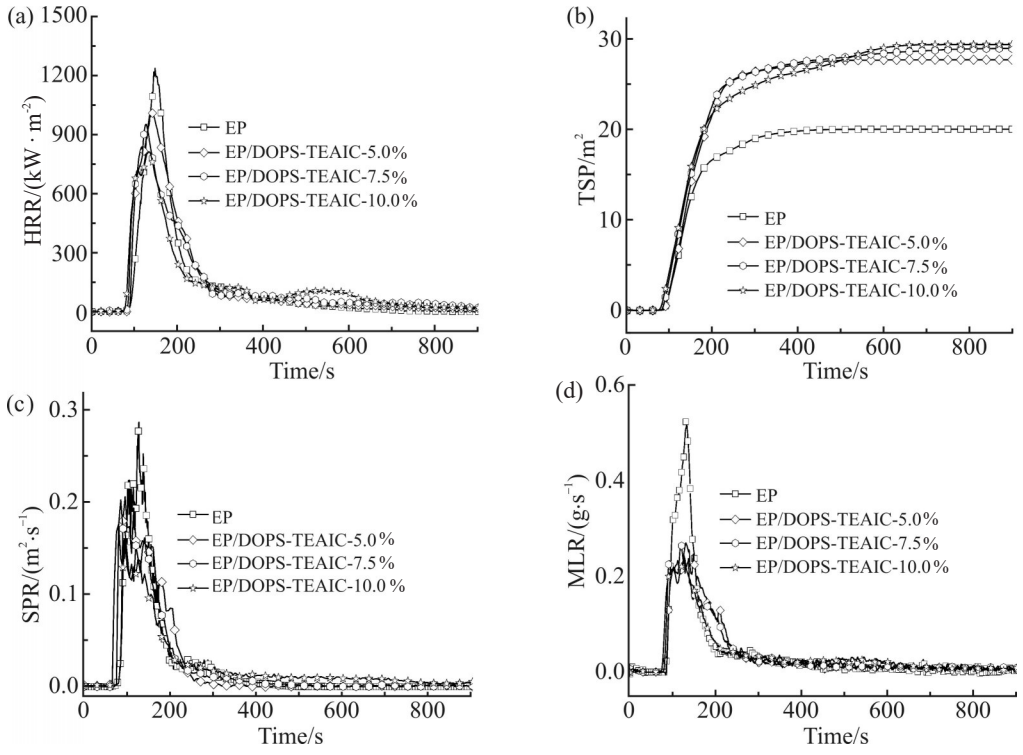


Fig. 5 (a) HRR, (b) TSP, (c) SPR and (d) MLR curves of EP and EP/DOPS-TEAIC

Tab. 4 CONE test data of EP and EP/DOPS-TEAIC composites

Samples	TTI/s	av-HRR /(kW·m^{-2})	PHRR /(kW·m^{-2})	TSP/m^2	MLR /(g·s^{-1})	Char residues /%	MARHE /(kW·m^{-2})
EP	75	189.98	1235.10	20.03	0.0595	4.44	396.66
EP/DOPS-TEAIC-5.0%	85	163.29	1014.66	27.72	0.0419	9.86	414.83
EP/DOPS-TEAIC-7.5%	76	151.48	951.60	29.09	0.0402	9.77	372.92
EP/DOPS-TEAIC-10.0%	70	146.69	812.34	29.39	0.0396	11.86	343.06

的质量分数为5.0%，7.5%和10.0%的EP/DOPS-TEAIC的av-HRR值分别下降了14.05%，20.27%和22.79%；PHRR分别下降了17.85%，22.95%和34.23%，说明DOPS-TEAIC能够降低EP的热释放速率。然而，EP/DOPS-TEAIC的TSP值远高于纯EP，且随着DOPS-TEAIC添加量的增大而升高。SPR是评估材料燃烧性能和火灾危害的一个重要指标，SPR越大，火灾危险性越大。加入阻燃剂后，材料的SPR有所下降，且随着阻燃剂添加量的增大而逐渐降低，这表明阻燃剂DOPS-TEAIC添加至EP后，EP的生烟速率降低了，即材料的火灾安全性提高了[23]。MARHE常用于评估材料在火灾中的安全性，MARHE值越低，材料的安全性能越高[24]。纯EP的MARHE值为396.66 kW·m^{-2}，而添加阻燃剂DOPS-TEAIC后，其复合材料的MARHE值明显降低，当DOPS-TEAIC的质量分数达到10.0%时，较纯EP相比降低了13.51%，由此可说明阻燃剂DOPS-TEAIC能够有效降低火灾危险性。与纯EP相比，EP/DOPS-TEAIC-10.0%的残炭量为11.86%，仅提高了7.42%。结合Tab.4和Fig.5(d)可知，EP/DOPS-TEAIC的MLR值随着DOPS-TEAIC添加量的增大而逐渐降低，且均低于纯EP，说明阻燃剂DOPS-TEAIC可以在一定

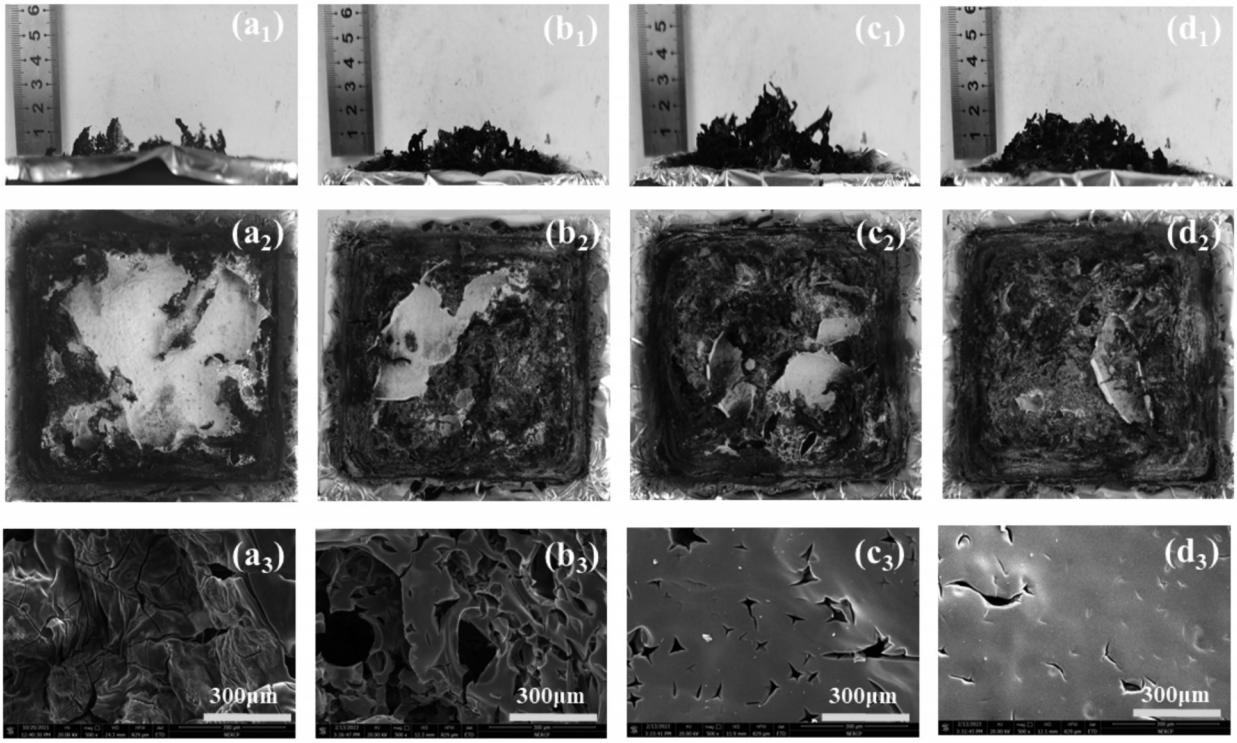


Fig. 6 Digital photographs of char residues from EP and EP/DOPS-TEAIC after CONE test: (a_1, a_2) EP;(b_1, b_2) EP/DOPS-TEAIC-5.0%; (c_1, c_2) EP/DOPS-TEAIC-7.5%; (d_1, d_2) EP/DOPS-TEAIC-10.0%. SEM images of char residues from EP and EP/DOPS-TEAIC after CONE test: (a_3) EP; (b_3) EP/DOPS-TEAIC-5.0%; (c_3) EP/DOPS-TEAIC-7.5%; (d_3) EP/DOPS-TEAIC-10.0%

程度上降低EP基材的质量损失。而其TSP值增加了46.73%，由此推测，EP/DOPS-TEAIC在燃烧过程中释放了大量不燃性气体，稀释了可燃性气体和氧气浓度，并带走大部分热量，从而主要在气相中发挥阻燃作用。

2.5 复合材料EP/DOPS-TEAIC的残炭分析

为了探讨DOPS-TEAIC在凝聚相的阻燃作用，对EP及其复合材料EP/DOPS-TEAIC锥量测试后残炭的宏观形貌和微观形貌进行了分析，如Fig.6所示。由Fig.6(a_2)，Fig.6(b_2)，Fig.6(c_2)和Fig.6(d_2)可见，纯EP的锡箔纸已经烧穿，仅剩四周的少量残炭；复合材料EP/DOPS-TEAIC的炭层高度较低，随着DOPS-TEAIC添加量的增大，炭层高度也随之增加。然而，从俯视图可见，EP/DOPS-TEAIC试样的中心也被烧穿，说明DOPS-TEAIC虽然具有一定的促进EP成炭的能力，但其促进成炭的能力较弱，无法形成足以包裹住基材的有效炭层来阻隔基材的持续燃烧，即DOPS-TEAIC在凝聚相中的阻燃能力较差。

Fig.6(a_3)，Fig.6(b_3)，Fig.6(c_3)和Fig.6(d_3)分别是EP，EP/DOPS-TEAIC-5.0%，EP/DOPS-TEAIC-7.5%以及EP/DOPS-TEAIC-10.0%锥量测试后残炭放大500倍的SEM图。由Fig.6(b_3)，Fig.6(c_3)和Fig.6(d_3)可见，与纯EP相比，EP/DOPS-TEAIC-5.0%的残炭表面布满裂纹和孔径较大的孔洞，EP/DOPS-TEAIC-7.5%和EP/DOPS-TEAIC-10.0%的残炭表面逐渐变得光滑、致密，但仍有一些气孔分布在残炭表面。以上研究表明DOPS-TEAIC促进成炭的能力较弱，其在凝聚相中发挥的阻燃效果有限。

为了进一步探究凝聚相阻燃作用，对EP/DOPS-TEAIC-10.0%的残炭表面元素含量和化学键类型进行了分析。由Fig.7(a)可知，与EP相比，EP/DOPS-TEAIC-10.0%燃烧后的残炭中有P元素，说明有一部分DOPS-TEAIC中的DOPS基团在燃烧后以磷化物的形式保留在凝聚相中。从Fig.7(b)可知，EP/DOPS-TEAIC的残炭中存在C—C(284.38 eV)，C—O(285.88 eV)和C=O(288.78 eV)，高氧化态C—O和C=O键的总强度低于低氧化态C—C键。此外，与纯EP相比，EP/DOPS-TEAIC-10.0%残炭中的C元素含量由86.58%下降到69.94%，下降幅度较大，表明

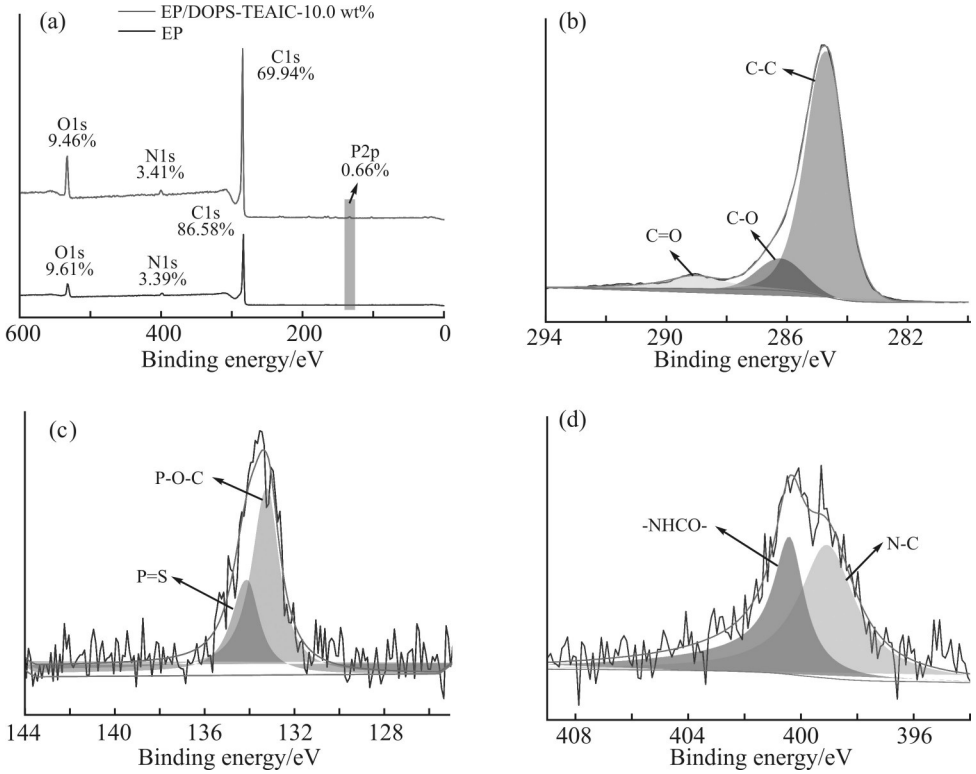


Fig. 7 XPS graphs for char residues of EP/DOPS-TEAIC-10.0%: (a) full spectrum; (b) C1s spectrum; (c) P2p spectrum; (d) N1s spectrum

阻燃剂DOPS-TEAIC促进基材成炭的作用较弱。从Fig.7(c)和Fig.7(d)可知，残炭中的含磷化学键主要为P=S(134.38 eV)键和P—O—C(133.6 eV)键，表明阻燃剂的DOPS基团中的P=S保留在凝聚相中，另一方面表明DOPS基团在燃烧过程中生成了焦磷酸化合物，促进基材脱水成炭。N1s主要存在于N—C(398.38 eV)键和—NHCO—(400.18 eV)键中，表明部分三嗪三酮环结构保留在凝聚相中，以碳源的形式增强DOPS-TEAIC在凝聚相中的阻燃效果。

2.6　阻燃机理分析

2.6.1　TG-FTIR分析：采用TG-FTIR研究复合材料EP/DOPS-TEAIC-10.0%在热降解过程中的气相产物，Fig.8为纯EP(a, a_1)和复合材料EP/DOPS-TEAIC-10.0%(b, b_1)在不同温度下的裂解产物吸光度图和三维TG-FTIR曲线。从Fig.8(a)和Fig.8(b)可知，各裂解产物的吸收峰：H_2O (3655 cm^{-1})，碳氢化合物(2973~3057 cm^{-1})，CO_2 (2322~2364 cm^{-1})，CO (2076cm^{-1})，C=O (1731 cm^{-1})，芳香化合物(1605，1511，1336 cm^{-1})[25]，S=O (1373 cm^{-1})，C—O (1263，1175 cm^{-1})，SO_2 (1105 cm^{-1})，C_{Ar}—H (829，747，673 cm^{-1})。通过对比发现，纯EP中CO和SO_2吸收峰的强度比EP/DOPS-TEAIC更强，这表明DOPS-TEAIC可以抑制CO和SO_2的生成；其次，EP/DOPS-TEAIC在较低温度下(357 ℃)就开始释放CO_2气体，并且在燃烧过程中持续释放CO_2气体，直到600 ℃以上才停止释放，并且从CO_2吸收峰的释放强度可见，分解过程中CO_2的释放强度一直保持在较高水平。以上CO_2吸收峰的特点表明，EP/DOPS-TEAIC通过持续释放大量CO_2气体稀释了周围氧气的浓度，从而主要在气相中发挥阻燃作用[26]。值得注意的是，EP/DOPS-TEAIC在373~500 ℃，在2076 cm^{-1}处出现的CO气体的吸收峰比纯EP更明显，这表明其在热解过程中产生的CO气体增多，而CO作为可燃性气体可以进一步发生氧化反应从而释放热量，这可能是造成EP/DOPS-TEAIC的热释放量较高的原因之一。EP/DOPS-TEAIC在399 ℃时在893~977 cm^{-1}出现的含磷化合物吸收峰，可能是因为其在热解过程中会产生·PO或者·PO_2等自由基，从而在气相中发挥阻燃作

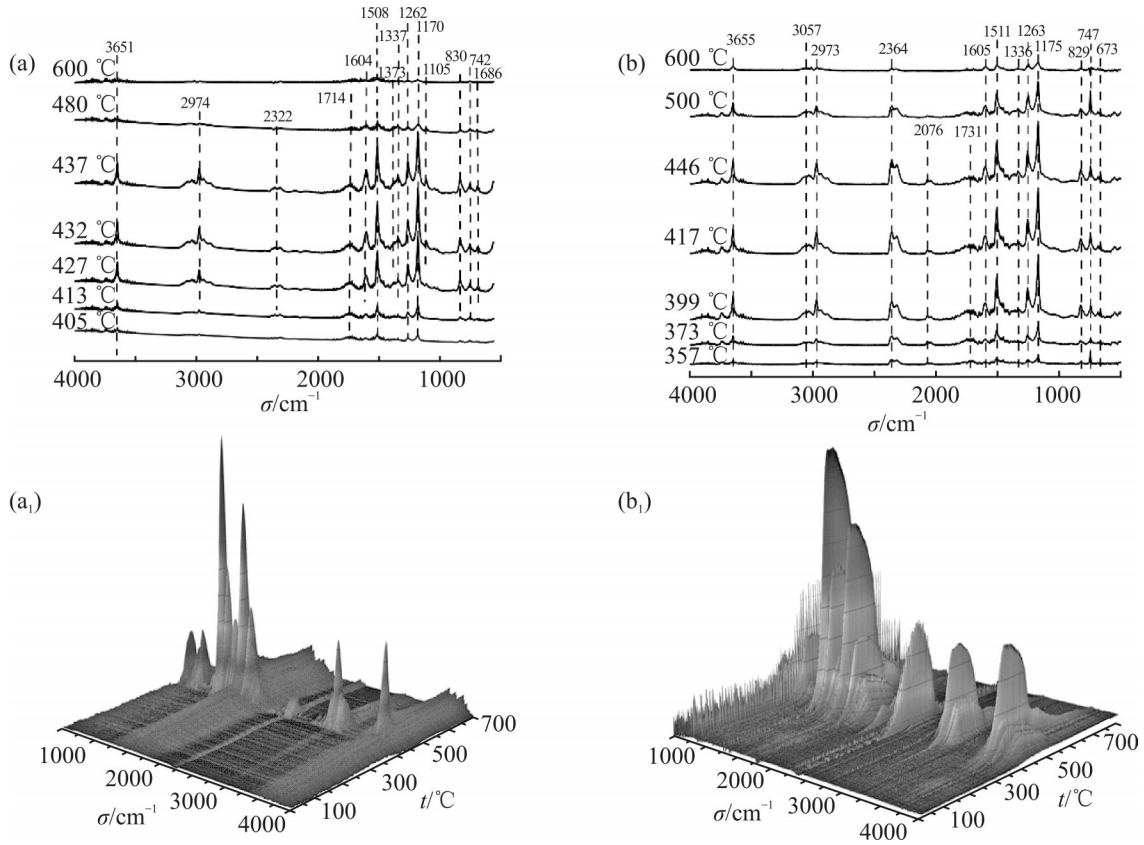


Fig. 8 2D TG-FTIR curves and 3D graphs of (a, a_1) EP and (b, b_1) EP/DOPS-TEAIC-10.0% in nitrogen atmosphere

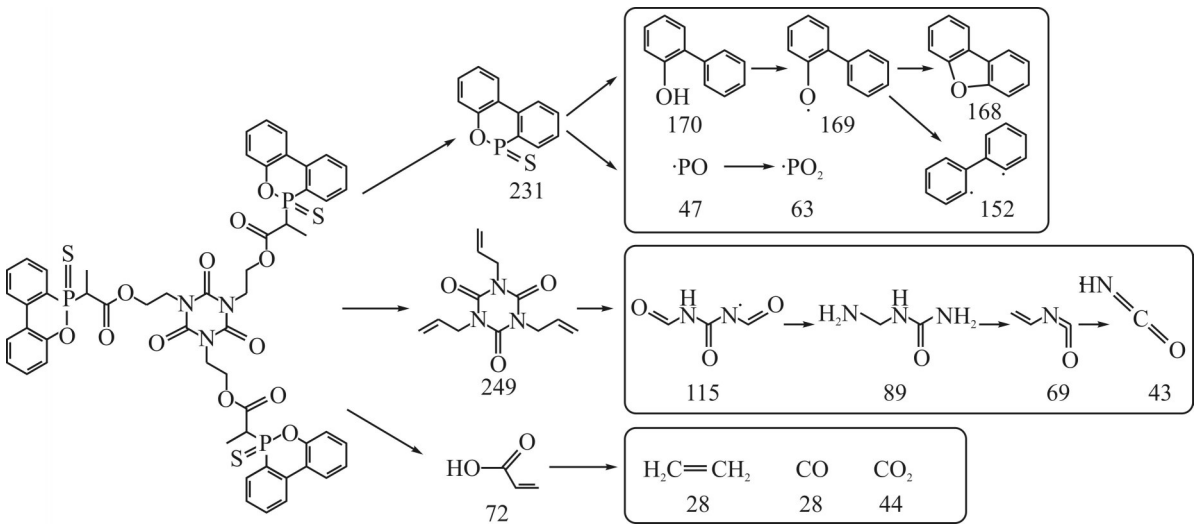


Fig. 9 Schematic diagram of pyrolysis route inference for DOPS-TEAIC

用。

2.6.2 Py-GC/MS分析：利用Py-GC/MS分析来研究阻燃剂DOPS-TEAIC的热裂解过程。将阻燃剂DOPS-TEAIC在500 ℃氮气环境中进行热裂解。Fig.9为DOPS-TEAIC可能的热裂解路径示意图。由Fig.9可见，DOPS-TEAIC的热裂解主要分为3个阶段。首先，DOPS-TEAIC结构中的酯基在高温下分解释放出大量CO_2(*m*/*z*=44)；然后，发生了三嗪三酮基团的裂解，其主要热裂解产物为含有三嗪三酮环状结构的片段(*m*/*z*=249)，其进一步裂解释放了大量不可燃的异氰酸酯片段(*m*/*z*=115，89，69和43)；最后，发生了DOPS基团的裂解，其主要热裂解产物为DOPS自由基(*m*/*z* =231)、二苯并呋喃碎片(*m*/*z*=168)、联苯自由基(*m*/*z*=152)、·PO_2(*m*/*z*=63)和·PO(*m*/*z*=47)。结合以上测试结果，推测出DOPS-TEAIC在气相中的阻燃机理如下：在分解初期，桥键结构中的酯基在高温下裂解产生乙烯、CO和CO_2等气体，大量的CO_2气体和三嗪三酮基团热裂解释放的含氮惰性气体稀释了局部氧气浓度，同时有效降低了基材表面的热量，从而在气相中发挥阻燃作用；DOPS基团裂解产生的含磷自由基·PO和·PO_2捕捉了燃烧区域中的H·，O·或HO·等活性自由基，发生了自由基猝灭，从而在气相中起阻燃作用。

由残炭分析结果可知，阻燃剂DOPS-TEAIC无法有效地促进基材成炭，因此在凝聚相中的阻燃作用较弱。在气相中，桥键结构中的酯基在高温下裂解产生的CO_2与三嗪三酮基团热裂解释放出的含氮惰性气体共同作用，稀释了基材周围的氧气，同时有效降低了基材表面的热量；DOPS基团裂解产生的含磷自由基·PO和·PO_2捕捉了燃烧链式反应中的H·，O·或HO·等活性自由基，发生了自由基猝灭，中断了燃烧反应。由此可见，DOPS-TEAIC主要在气相发挥阻燃作用，其分子结构中的DOPS基团和三嗪三酮基团具有协同阻燃作用。

3　结论

本文成功合成了一种新型双基阻燃剂DOPS-TEAIC，并将其应用于EP中，探究了DOPS-TEAIC对EP阻燃性能的影响，并分析其阻燃机理。结果表明，DOPS-TEAIC明显提高了EP的热稳定性和残炭量，与纯EP相比，EP/DOPS-TEAIC-10.0%的残炭量提高了73.33%；其LOI值高达33.4%，并通过了UL-94 V-0测试，表明DOPS-TEAIC能够赋予EP良好的阻燃性能。阻燃机理研究表明，DOPS-TEAIC桥键结构中的酯基在高温下裂解产生的CO_2气体和三嗪三酮基团热裂解释放的含氮惰性气体共同稀释了基材周围的氧气浓度，同时有效降低了基材表面的热量；DOPS基团裂解产生的含磷自由基·PO和·PO_2捕捉了燃烧区域的H·，O·或HO·等活性自由基，发生了自由基猝灭，中断了燃烧反应，在气相中发挥了阻燃作用。DOPS-TEAIC的研究丰富了磷杂菲-三嗪三酮双基阻燃剂的种类，有望扩展DOPS-三嗪三酮双基化合物在阻燃领域的应用范围，为今后设计合成新型双基阻燃剂提供借鉴。

参考文献：

[1] Xu Z J, Liang Y Y, Ma X, *et al*. Recyclable thermoset hyperbranched polymers containing reversible hexahydro-s-triazine[J]. Nature Sustainability, 2020, 3: 29-34.

[2] Liu L, Zhu M, Ma Z, *et al*. A reactive copper-organophosphate-MXene heterostructure enabled antibacterial, self-extinguishing and mechanically robust polymer nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132712.

[3] Zhou W, Lv D X, Ding H, *et al*. Synthesis of eugenol-based phosphorus-containing epoxy for enhancing the flame-retardancy and mechanical performance of DGEBA epoxy resin[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 180: 105383.

[4] Liu C, Huang K X, Liu R, *et al*. A multi-element flame retardant on the basis of silicon-phosphorus-nitrogen for combustibility suppressing of epoxy[J]. Polymer Testing, 2022, 111: 107582.

[5] Wang H, Li S, Zhu Z M, *et al*. A novel DOPO-based flame retardant containing structure with high charring ability towards low flammability and smoke epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183:109426.

[6] 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 development of phosphorus based flame retardant on epoxy resins in China [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2023, 41(3): 95-

102.

[7] Tang S, Qian L J, Liu X X, *et al*. Gas-phase flame-retardant effects of a bi- group compound based on phosphaphenanthrene and triazine-trione groups in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133: 350-357.

[8] Yang S, Wang J, Huo S Q, *et al*. Synthesis of a phosphorus/nitrogen- containing additive with multifunctional groups and its flame-retardant effect in epoxy resin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 7777-7786.

[9] Huo S Q, Wang J, Yang S, *et al*. Synthesis of a DOPO-containing imidazole curing agent and its application in reactive flame retarded epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 159: 79-89.

[10] Yao Z Y, Qian L J, Qiu Y, *et al*. Flame retardant and toughening behaviors of bio-based DOPO-containing curing agent in epoxy thermoset[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 461-471.

[11] 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.

[12] Wang X, Hu Y, Song L, *et al*. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51: 2435-2445.

[13] Liu L Y. Flame- retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac[J]. Polymer, 2001, 42: 3445-3454.

[14] 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.

[15] 陈仕梅, 来方, 李霈, 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, Pei L, *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 polyphosphate[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] Qi Y Z, Hou Z M, Xu S J, *et al*. The flame retardant properties and mechanism of the composites based on DOPS and triazine-trione groups in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 216: 110482.

[18] Perret B, Schartel B, Stöß K, *et al*. Novel DOPO- based flame retardants in high- performance carbon fibre epoxy composites for aviation[J]. European Polymer Journal, 2011, 47: 1081-1089.

[19] 王建航, 许志彦, 张玉鹏, 等. 磷杂菲/环氧树脂复合材料的热分解动力学研究[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11152-11158.
Wang J H, Xu Z Y, Zhang Y P, *et al*. Thermal decomposition kinetics of phosphaphenanthrene/epoxy composites[J]. Journal of functional materials, 2020, 51(11): 11152-11158.

[20] 许志彦, 侯泽明, 叶小林, 等. 硫化DOPO衍生物阻燃环氧树脂的性能与阻燃机制[J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4518-4530.
Xu Z Y, Hou Z M, Ye X L, *et al*. Properties and flame retardant mechanism of sulfuretted DOPO derivatives in epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4518-4530.

[21] Yang S, Wang J, Huo S Q, *et al*. Synthesis of a phosphorus/nitrogen- containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame- retardant mechanism on epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126: 9-16.

[22] Zhang W C, Li X M, Guo X Y, *et al*. Mechanical and thermal properties and flame retardancy of phosphorus- containing polyhedral oligomeric silsesquioxane(DOPO- POSS)/polycarbonate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 2541-2546.

[23] 王文娟, 胡静, 李少香, 等. 叠氮蒙脱土改性水性聚氨酯性能的研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(12): 30-35.
Wang W J, Hu J, Li S X, *et al*. Study on properties of azide-functionalized montmorillonit modified waterborne polyurethane [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(12): 30-35.

[24] Zhao B, Ling W J, Wang J S, *et al*. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133: 162-173.

[25] 田秀娟, 王忠卫, 于青, 等. 含磷阻燃剂的合成及对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8): 31-36.
Tian X J, Wang Z W, Yu Q, *et al*. Synthesis and properties of

phosphorus-containing flame retardant epoxy resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(8): 31-36.

[26] 魏子行, 秦统, 奚桢浩, 等. DOPO基阻燃腈纶聚合物的制备与燃烧性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(4): 40-48.

Wei Z X, Qin T, Xi Z H, *et al*. Preparation and combustion behavior of copolymerized polyacrylonitrile using DOPO-based flame retardant[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(4): 40-48.

Synthesis of Flame Retardant DOPS-TEAIC with Double Functional Groups and Its Properties of Flame Retardant Epoxy Resin

Qiu Xu[1], Zeming Hou[1], Xuanying Huan[1], Yuzhao Qi[1], Songjiang Xu[1], Dongmei Bao[1], Chengtao Gao[2], Guanglong Zou[1], Yupeng Zhang[1], Zhu Wen[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: A novel flame retardant with double functional groups tris(2- (9,10- dihydro- 9- oxa- 10-phosphaphenanthrene-10-sulfide)-ethyl propionate-based) triazine-trione (DOPS-TEAIC) was synthesized from 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide(DOPS) with tris(2-acryloxyethyl) isocyanurate(TEAIC). Its structure was determined by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry, and it was applied in epoxy resin (EP) to prepare EP/DOPS-TEAIC. The effects of DOPS-TEAIC on the thermal stability, flame retardancy and thermal degradation behavior of EP were studied by thermogravimetric analysis, vertical combustion , limiting oxygen index, cone calorimeter, thermogravimetric-infrared spectroscopy and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, and the flame retarding mechanism was deeply analyzed. The results show that flame retardant DOPS-TEAIC can improve the thermal stability, char residue content and flame retardancy of EP, and reduce its peak heat release rate (PHRR) and average heat release rate (av-HRR). When the mass fraction of DOPS-TEAIC is 10.0%, the LOI value of EP/DOPS-TEAIC increases to 33.4%, reaching UL-94 V-0 level, and its PHRR and av-HRR values are decreased by 34.2% and 22.8% respectively, compared to pure EP. The flame retardant DOPS-TEAIC plays a flame retardant role in gas phase mainly through dilution and free radical quenching.

Keywords: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide; triazine-trione; epoxy resin; flame retardant properties; flame retardant mechanism