

<http://pmse.scu.edu.cn>

含 DOPO 的磺胺噻唑类化合物的合成及其对透明环氧树脂阻燃性能的影响

王璐泽, 黄惠玲, 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:环氧树脂(EP)因其良好的综合性能广泛应用于化学防腐、电子器件、建筑材料等领域,然而,EP固有的易燃性和脆性限制了其在高性能要求材料领域的应用。文中以糠醛、磺胺噻唑和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的磺胺噻唑类化合物(FSTD),并采用溶液浇注方法制备了EP/FSTD复合材料。系统研究了FSTD对EP/FSTD复合材料热稳定性、固化行为、阻燃性能、燃烧行为、力学性能和透明性的影响。含4%FSTD的复合材料达到了UL-94 V-0阻燃等级,极限氧指数数值为35.2%,其热释放率峰值、总释放热和总烟雾释放量分别降低了35.9%,37.3%和71.5%。FSTD的加入不仅促进了连续致密的炭层形成,而且释放出不可燃性气体及含磷自由基,兼具凝固相和气相阻燃作用。与纯EP相比较,EP/4%FSTD复合材料保持了同等水平的透明性,同时其冲击强度增加了1倍左右。

关键词:环氧树脂;阻燃性能;韧性;透明性

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)01-0078-13

环氧树脂(EP)作为重要的热固性材料,具有优异的耐热性、耐化学性、绝缘性和电气性能、易于加工且成本较低,在建筑材料、汽车制造、电气和电子设备等领域得到了广泛的应用^[1-3]。然而,柔性光电器件、人工智能和航天航空等领域需要EP具有更好的综合性能,而EP固有的易燃性和脆性严重限制了其广泛应用^[4]。因此,同时具有阻燃性、高透明性和良好力学性能的多功能EP复合材料具有巨大的应用和发展前景。

含磷阻燃剂由于其无卤、低烟和低毒等特性被认为是环氧树脂阻燃的理想选择。通常含磷阻燃剂被分为无机磷系和有机磷系阻燃剂,无机磷系阻燃剂与聚合物的相容性不好,一般需要对其进行改性处理,这增加了工艺难度。而有机磷阻燃剂可以通过其热解产物猝灭气相中的活性自由基并催化残炭的形成,从而有效地阻碍燃烧过程。在各种有机磷

阻燃剂中,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物因其卓越的热稳定性和阻燃性而广泛应用于阻燃材料中^[5,6]。根据之前的报道,含硫元素的化合物可以通过产生SO₂等不燃性气体来稀释燃料,从而有效提高EP的阻燃性;同时,含硫化合物受热分解产生的酸性物质可以促进降解的聚合物表面形成炭层^[7,8]。此外,含硫化合物的加入可能有利于EP的折射率,EP的折射率是其作为光学材料的重要参数。含氮化合物的存在也可以在EP的气相和凝聚相中发挥阻燃作用^[9,10]。因此,含硫和氮元素的磺胺噻唑(ST)在合成具有优异性能的阻燃剂方面具有巨大的潜力。

在本文中,由糠醛(FA)、磺胺噻唑(ST)和DOPO合成了集磷(磷杂菲环等)、氮、硫于一体的含DOPO的磺胺噻唑类化合物(FSTD),3种元素的协同阻燃作用有望提高阻燃效率。同时,该化合物中

的席夫碱结构(—CH=N—)具有优异的成炭性能^[1],可以促进 EP 燃烧时成炭。论文中较为全面地分析了 EP/FSTD 阻燃材料的综合性能,如固化行为、阻燃性能、燃烧行为、透明性和力学性能等,进一步揭示了 FSTD 对 EP 的双相(凝聚相和气相)阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

糠醛(纯度 99%)、磺胺噻唑(纯度 98%)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(纯度 97%)和 4,4'-二氨基二苯甲烷(纯度 99%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;环氧树脂(E-51):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 阻燃剂 FSTD 的合成

采用简单的一锅法,分 2 步合成阻燃剂,合成路线如 Fig.1 所示。先将磺胺噻唑(7.66 g,0.03 mol)溶解在 150 mL 无水乙醇中,随后加入糠醛(2.88 g,

0.03 mol),在 80 °C 搅拌 6 h,随后加入 DOPO(6.49 g,0.03 mol)的乙醇溶液,在 80 °C 持续搅拌 24 h。待反应液冷却后有大量粉末析出,用无水乙醇洗涤 3 遍。将产物放在真空烘箱中 100 °C 干燥 12 h(产率 90.25%),得到淡黄色粉末。

1.3 阻燃环氧树脂 FREP 的制备

纯 EP 及其阻燃材料(配方如 Tab.1 所示)的制备过程描述如下。首先,在磁力搅拌下,将纯 EP 升温至 160 °C 后加入 FSTD,持续搅拌至 FSTD 完全溶解得到透明液体。然后,将透明溶液冷却至 90 °C 时加入 DDM。随后,进一步搅拌直至获得均匀透明的溶液。最后,将溶液迅速倒入预热好(100 °C)的硅橡胶模具中,并在烘箱中 100 °C 固化 2 h、150 °C 固化 3 h、180 °C 固化 2 h。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR):采用溴化钾压片制备样品,使用 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),在 500~

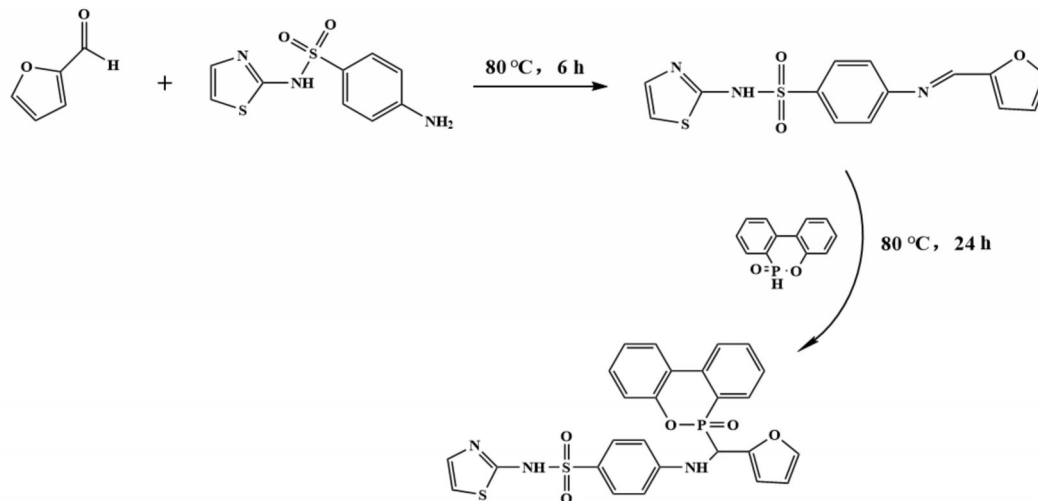


Fig. 1 Synthesis route of FSTD

Tab. 1 Formulation of FREPs

| Sample | $m(\text{E-51})/\text{g}$ | $m(\text{DDM})/\text{g}$ | $m(\text{FSTD})/\text{g}$ | $\mu(\text{FSTD})/\%$ |
|--------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|
| EP | 40.0 | 10.4 | 0.0 | 0 |
| FREP-1 | 40.0 | 10.1 | 0.5 | 1 |
| FREP-2 | 40.0 | 9.9 | 1.0 | 2 |
| FREP-3 | 40.0 | 9.8 | 1.5 | 3 |
| FREP-4 | 40.0 | 9.7 | 2.1 | 4 |

4000 cm^{-1} 的波数范围以及 4 cm^{-1} 的分辨率下,对样品进行 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- d_6 中,采用 AVANCE III 300M 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)分析。

1.4.3 差示扫描量热分析(DSC):使用 Perkin-Elmer DSC 4000 研究 EP 和 FREPs 体系的固化行为,温度范围为 30~250 $^{\circ}\text{C}$,加热速率分别为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,样品的质量约为 5 mg。

1.4.4 热重分析(TGA):称取 10 mg 左右的待测样品,设置温度范围为 30~700 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 N_2 氛围中使用 TGA 4000 型热重分析仪(美国珀金埃尔默股份有限公司)测试。

1.4.5 垂直燃烧测试(UL-94):将固化所得的板材锯成 130 mm \times 13 mm \times 3 mm 的样条,每组配方 5~10 根样条,根据国标 GB/T 2048-2008 使用 CZF-3 型垂直燃烧测试仪(南京江宁分析测试有限公司)测定。

1.4.6 极限氧指数测试(LOI):将固化所得的板材锯成 130 mm \times 6.5 mm \times 3 mm 的样条,每组配方 5~10 根样条,根据国标 GB/T 2046.1-2008 使用 HC-2 型氧指数测试仪(南京江宁分析测试有限公司)测试。

1.4.7 锥形量热测试(CCT):将固化所得的板材锯成 100 mm \times 100 mm \times 3 mm 的尺寸,每组配方 5 块板材,采用 FTT-0242 型锥形量热测试仪(英国 Fire Testing Technology 公司)进行测试。热辐射强度为 35 kW/m^2 ,测试结果取平行测试的平均值。

1.4.8 热重-红外联用(TG-IR)分析:称取 10 mg 左右的样品, N_2 氛围中在 TGA 4000 热重分析仪和 Spectrum II 红外光谱仪连用系统进行分析,设置温度范围为 30~700 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4.9 X射线光电子能谱分析(XPS):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。

1.4.10 拉曼光谱分析(LRs):取少量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。

1.4.11 动态力学热分析(DMA):将固化所得的板

材锯成 40 mm \times 6 mm \times 3 mm,每个配方 5 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。温度范围为 30~250 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,预压力为 0.02 N。

1.4.12 透过率测试:利用紫外扫描分光光度计,在常温条件下对 3 mm 厚的样品进行测量,以获取 200~800 nm 范围内的紫外至可见光区段的透射光谱。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 FSTD 的结构表征

原料 FA, ST, DOPO 和目标产物 FSTD 的 FTIR 曲线如图 2 所示。显而易见,在目标产物 FSTD 的谱图中,归属于 FA 的 $-\text{CHO}$ 振动吸收峰(1682 cm^{-1})、ST 的伯胺峰(3300-3500 cm^{-1})和 DOPO 中的 P—H 伸缩振动吸收峰(2437 cm^{-1})消失,而在 3276 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 929 cm^{-1} 和 752 cm^{-1} 处分别出现了仲胺、P=O、P—O—C 和 P—C 的特征吸收峰,在 1321 cm^{-1} 和 1134 cm^{-1} 处出现了 O=S=O 的特征峰。综上所述,初步证明阻燃剂 FSTD 合成成功。

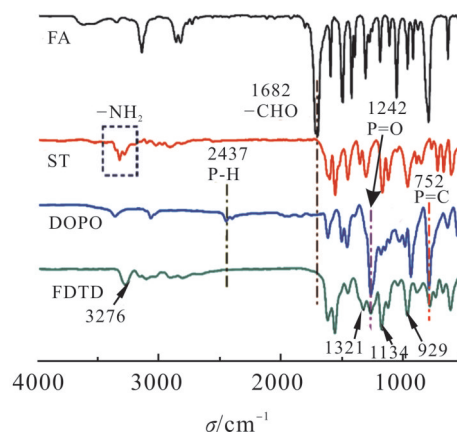


Fig. 2 FT-IR spectra of FA, ST, DOPO and FSTD

进一步采用 $^1\text{H-NMR}$ 验证目标产物 FSTD 的化学结构,其相应的谱图如图 3 所示。FSTD 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图显示, δ 12.48 处归属于与 O=S=O 基团相连的 $-\text{NH}$ 中的质子。同时,连接到苯环上的 $-\text{NH}$ 与 DOPO 中的质子偶联,它们出现在 δ 8.16 处。 δ 6.57~8.10 范围内的峰归因于苯环和杂环上的氢原子。 δ 5.59~6.12 范围内的 2 个峰对应于与磷原子相连的甲基中的质子,这进一步证明 FSTD 合成成功。

2.2 固化行为研究

为了研究 FSTD 对环氧树脂体系固化行为的影响,分析了纯 EP, FREP-2 和 FREP-4 在不同升温速率(5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min 和 20 °C/min)下的非等温固化行为, Fig.4 给出了所有样品的非等温 DSC 曲线。可以看出,所有 DSC 曲线都表现出单一放热峰,峰值温度为 T_p ,随着加热速率的增加,所有样品的 T_p 都向着高温方向移动。当升温速率相同时,随着 FSTD 含量增加, T_p 向低温方向移动,这是因为 FSTD 中的活性仲胺基团参与固化反应,促进了固化过程在较低温度下进行。环氧树脂的表观活化能(E_a)可以根据 Kissinger 方法(式(1))和 Ozawa 方法(式(2))计算得到,其值列于 Tab.2 中。

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT_p \quad (1)$$

$$\ln\beta = \ln(AE_a/R) - 1.052E_a/RT_p - 5.331 \quad (2)$$

式中: β ——升温速率; T_p ——固化峰值温度; A ——指前因子; R ——理想气体常数, 8.314 J/(K·mol)。从 Tab.2 中可以看出, E_a 值随着阻燃剂 FSTD 含量的增加而降低,这说明 FSTD 的加入降低了仲

胺基和环氧基之间的反应活化能,因此加速了环氧树脂的固化。

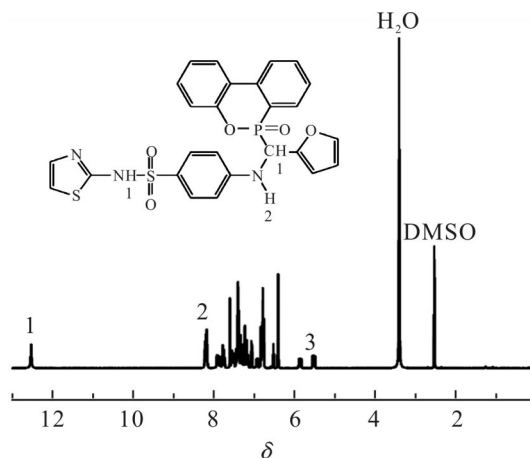


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of FSTD

Tab. 2 E_a calculated from non-isothermal DSC curves

| Sample | Kissinger's method $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | Ozawa's method $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|--------|---|---|
| EP | 48.6 | 55.9 |
| FREP-2 | 48.1 | 55.4 |
| FREP-4 | 46.8 | 54.0 |

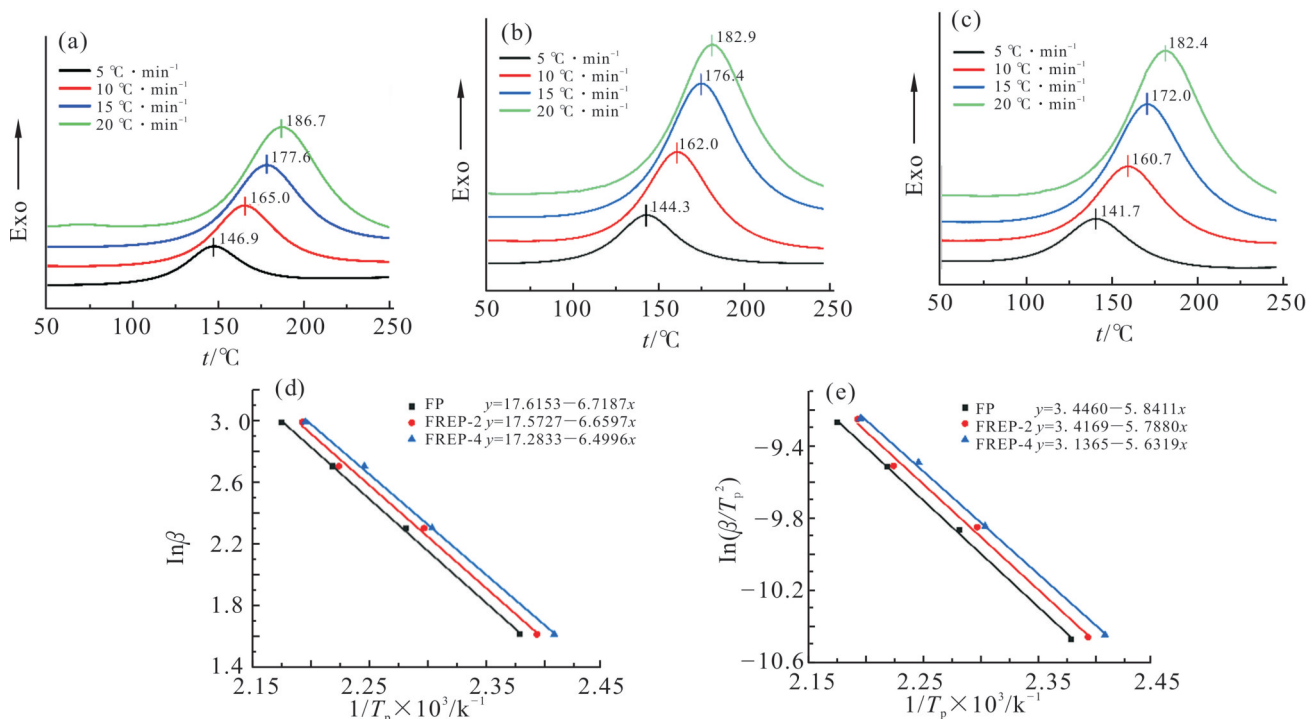


Fig. 4 DSC curves of (a) EP, (b) FREP-2 and (c) FREP-4 at different heating rates, fitting curves of (d) Ozawa's method and (e) Kissinger's method

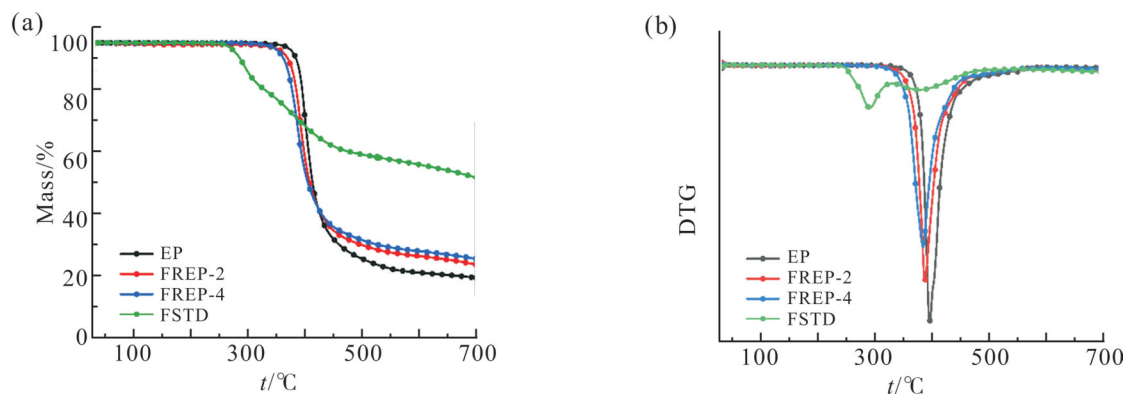


Fig. 5 (a) TG and (b) DTG curves of FSTD and epoxy thermosets in nitrogen

Tab. 3 Thermal stability parameters of EP and FREPs

| Sample | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ | $R_{\text{max}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$ | $\text{CR}_{700}/\%$ |
|--------|----------------------------|-----------------------------------|---|----------------------|
| EP | 384 | 399 | 20.7 | 20.0 |
| FREP-2 | 369 | 387 | 16.4 | 22.3 |
| FREP-4 | 355 | 385 | 13.9 | 25.1 |
| FSTD | 286 | 293,380 | 3.5,2.0 | 54.3 |

note: $T_{5\%}$: initial decomposition temperature; T_{max} : the maximum decomposition temperature; R_{max} : the maximum decomposition rate; CR_{700} : char residue at 700 °C

Tab. 4 Flame retardancy of EP and FREPs

| Sample | LOI /% | UL-94(3 mm) | | |
|--------|--------|-------------------|----------|--------|
| | | ${}^a t_1+t_2$ /s | Dripping | Rating |
| EP | 25.0 | ${}^b \text{BC}$ | yes | No |
| FREP-1 | 29.8 | 11.5+8.1 | no | V-1 |
| FREP-2 | 33.1 | 7.6+5.7 | no | V-1 |
| FREP-3 | 33.9 | 6.4+5.1 | no | V-1 |
| FREP-4 | 35.2 | 4.2+2.5 | no | V-0 |

note: a: t_1 and t_2 are the average of primary and secondary burn time of the five splines; b:BC stands for burn to clamp

2.3 FSTD对EP/FSTD复合材料(FREPs)热稳定性的影响

采用热重分析法评价了FSTD对EP/FSTD复合材料热稳定性的影响, Fig.5给出了各样品在氮气氛围中的TGA及DTG曲线, Tab.3给出了对应的热重数据。阻燃剂FSTD在700 °C的残碳率为54.3%, 表明其具有优异的成炭性能。纯EP和EP/FSTD复合材料在氮气氛围中均表现出一步降解, 在初始分解阶段, $T_{5\%}$ 值随着复合材料中FSTD含量的增加而逐渐降低, 从纯EP的383.9 °C降低到FREP-4的355.0 °C, 这主要是由于FSTD较低的热稳定性促进

了EP/FSTD的提前分解。然而, R_{max} 随着环氧树脂中FSTD含量的增加而降低, 从20.7 % min^{-1} 显著下降到13.9 % min^{-1} , 这证明FSTD的加入可以延缓环氧树脂基体在高温时的分解, 同时, FREP-4样品在700 °C的残碳率达到了25.1%, 高于纯EP的20.0%, 进一步证明FSTD有促进EP基体成炭的能力^[12]。

2.4 阻燃性能分析

通过UL-94和LOI测试评估了纯EP和FREPs的阻燃性, 相应的测试结果如Tab.4所示。测试过程中发现纯EP极易燃烧并伴有严重的熔滴现象, 其LOI值仅为25.8%, 且未能通过UL-94测试。然而,

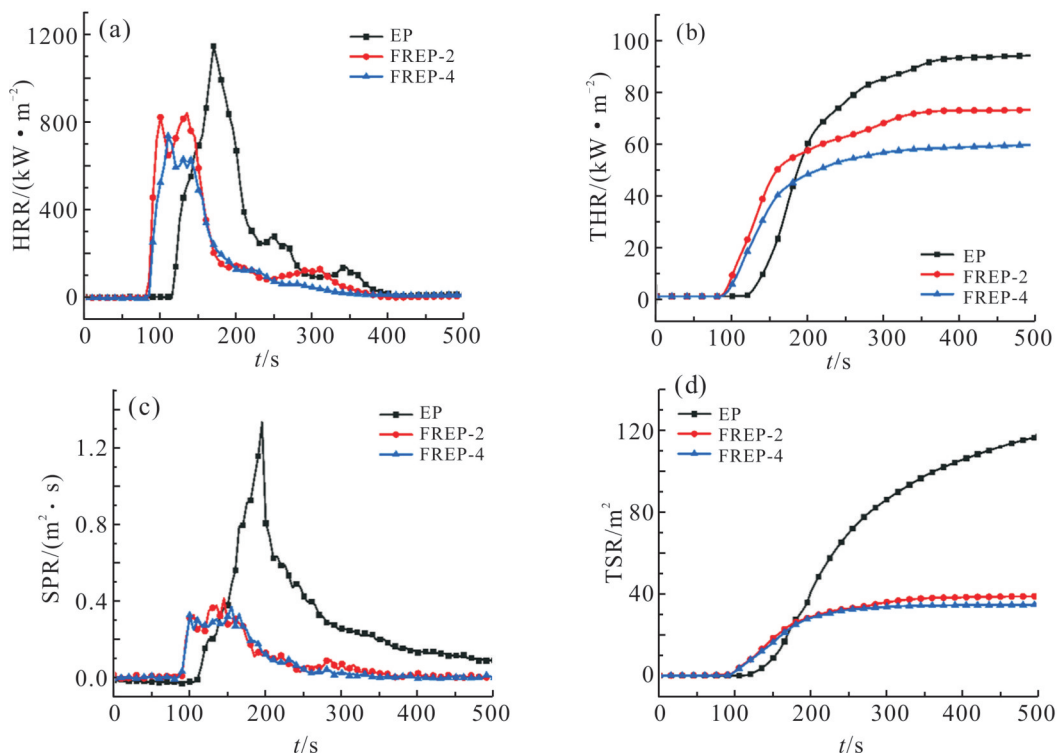


Fig. 6 (a) HRR, (b) THR, (c) SPR and (d) TSP curves of EP and FREPs from cone calorimetry test

随着 FSTD 的加入, FREPs 的阻燃性得到了显著改善。FREP-1, FREP-2, FREP-3 和 FREP-4 的 LOI 值分别增加至 29.8%, 33.1%, 33.9% 和 35.2%。当 FSTD 的质量分数增加到 4% 时, FREP-4 通过了 UL-94 V-0 等级测试。上述结果表明, FSTD 有效提高了 EP 的阻燃性能。

锥形量热法是通过连续的热辐射法来模拟真实的燃烧环境, 实验数据能较客观地反映材料在火灾中的燃烧行为, 被认为是评价阻燃性能最具代表性的方法^[13]。因此, 采用 CCT 评价了纯 EP 和 FREPs 的燃烧行为。Fig.6 给出了热释放率(HRR)、总释放热(THR)、总产烟量(TSP)和发烟率(SPR)随时间变化曲线, 点火时间(TTI)、HRR 峰值、有效燃烧热平均值(av-EHC)、THR 和总产烟量(TSP)等数据总结在 Tab.5 中。

纯 EP 的 TTI 值为 111 s, 加入 FSTD 后, FREP-2 和 FREP-4 样品的 TTI 分别降至 94 s 和 89 s, 这是由于 FSTD 中不稳定的含磷结构(P=O 和 P—O—C)发生早期分解, 诱导 EP 基质降解释放可燃挥发物, 从而缩短了样品的 TTI 值, 这与复合材料热分解时 $T_{5\%}$ 的降低相吻合。纯 EP 极易燃烧, 随着阻燃剂

FSTD 的加入, PHRR 和 THR 均有明显降低, 例如 FREP-4 中的 PHRR 和 THR 分别从 EP 的 1147 kW/m² 和 95.7 kW/m² 降低到 735 kW/m² 和 60.0 kW/m², 分别降低了 35.9% 和 37.3%。这表明 FSTD 的加入可以显著降低 EP 复合材料的燃烧强度。此外, 火焰增长速率指数(FIGRA)通常用于评估燃烧过程中的火焰传播速度, 定义为 PHRR 与到达 PHRR 时间的比值。普遍认为 FIGRA 值越低, 火灾的危险性就越低, 如 FREP-4 的 FIGRA 为 6.2 kW/(m²·s), 低于 EP 的 6.8 kW/(m²·s), 表明 FSTD 可以延缓火焰传播速度, 降低火灾风险性。

Tab. 5 Cone calorimetry test data for EP and FREPs

| Sample | EP | FREP-2 | FREP-4 |
|---|-------|--------|--------|
| TTI /s | 111 | 94 | 89 |
| PHRR/(kW·m ²) | 1147 | 841 | 735 |
| THR/(MJ·m ²) | 95.7 | 73.4 | 60.0 |
| TSP/m ² | 121.4 | 38.5 | 34.6 |
| av-EHC/(MJ·kg ⁻¹) | 24.3 | 19.7 | 16.8 |
| FIGRA/(kW·m ² ·s ⁻¹) | 6.8 | 6.6 | 6.2 |

一般来说, 烟雾是火灾事故中营救被困者的最大障碍, 因此烟雾排放量是环氧树脂阻燃性能的一

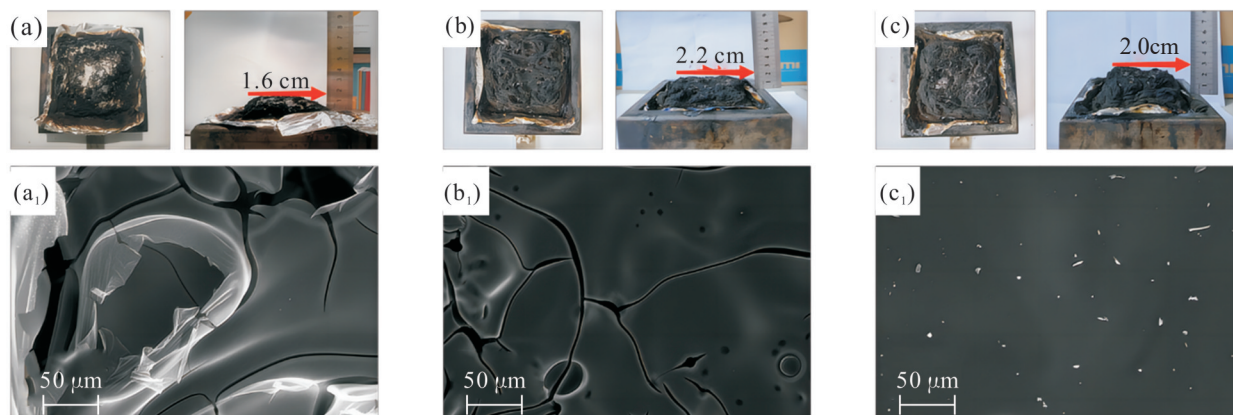


Fig. 7 Digital photographs and SEM images of char residues of (a, a₁) EP, (b, b₁) FREP-2, and (c, c₁) FREP-4

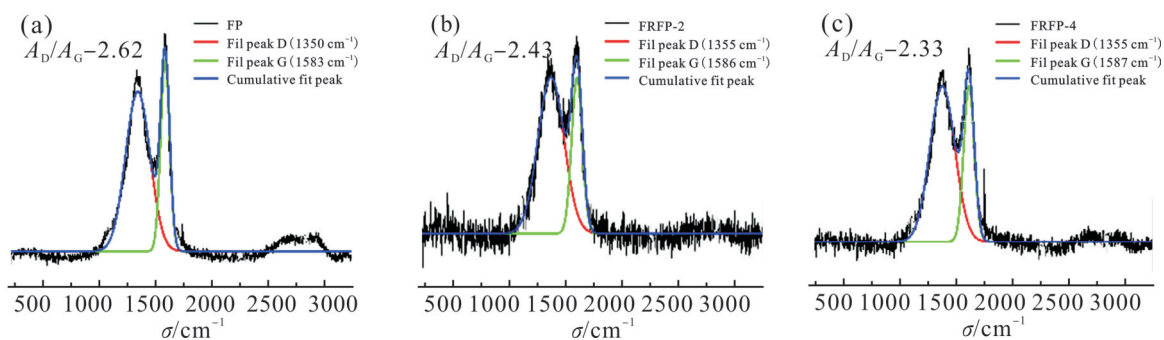


Fig. 8 Raman spectra of char residue of (a) EP, (b) FREP-2 and (c) FREP-4

个十分重要的指标。由纯 EP 和 FREPs 的生烟速率 (SPR) 曲线和总生烟量 (TSP) 曲线可以发现, 随着阻燃剂 FSTD 含量的增加, 烟雾释放量显著降低, TSP 从 EP 的 121.4 m^2 降低到 FREP-4 的 34.6 m^2 , 降低幅度高达 71.5%。结果表明, FSTD 良好的成炭性能赋予了环氧热固性材料优异的抑烟性能。此外, 平均有效燃烧热 (av-EHC) 定义为 HRR 与 MLR (质量损失速率) 的比率, 其值反映了燃烧过程中产生的气体挥发物的燃烧程度, 加入 FSTD 后, 复合材料的 av-EHC 值逐渐降低, 从 EP 的 24.3 MJ/kg 降低到 FREP-4 的 16.8 MJ/kg , 降低了 30.9%。这表明 FSTD 在气相中具有猝灭自由基链式反应的作用, 有良好的气相阻燃效果。

2.5 凝聚相分析

Fig.7 给出了纯 EP 和 FREPs 锥形量热测试后残炭的数码照片和 SEM 图像。可以看出, 纯 EP (Fig.7 (a)) 的残炭较少, 炭层疏松且易碎, 这种疏松的炭层结构很难在燃烧中阻碍热量的传播和气体的交换。随着 FSTD 的加入, 残炭量明显增加且变得致密和

膨胀, FREP-4 残炭 (Fig.7(c)) 的炭层高度达到 2.6 cm, 远远超过 EP 的 1.6 cm。样品的微观形貌图像进一步显示, 纯 EP 残炭 (Fig.7(a₁)) 中出现明显的裂缝和较大的孔洞, 为易燃挥发物和热与外界的交换提供了通道, 导致纯 EP 基体易于燃烧; 而随着 FSTD 的加入, FREPs 样品残炭表面逐渐变得更为完整和致密, 尤其是 FREP-4 样品 (Fig.7(c₁)), 其孔洞和裂缝消失不见。这是因为磷杂菲衍生物的热解通常会有一些含磷化合物, 例如聚磷酸盐和焦磷酸盐, 它们不仅有助于催化热固性基体的脱水和炭化, 而且能赋予残炭更好的黏弹性和热稳定性, 更加致密的炭层能够有效地阻止内部可燃性物质的释放。因此, 阻燃剂 FSTD 在凝聚相中发挥着优异的屏障保护作用。

Fig.8 为纯 EP 和 FREPs 经过锥形量热测试后残炭的拉曼光谱。可以明显看出, 所有谱图在 1350 cm^{-1} 和 1583 cm^{-1} 左右处均出现了 2 个明显的峰, 分别归属于非晶碳 D 键 (1350 cm^{-1}) 和 sp^2 杂化碳 G 键 (1583 cm^{-1})^[14]。D 键与 G 键的积分面积比值 (A_D/A_G)

反映了残炭的石墨化程度,其值越低,表明残炭石墨化程度越高。通过分峰软件计算得到,FREP-2 和 FREP-4 的 A_D/A_G 值分别为为 2.43 和 2.33,均小于纯 EP 的 A_D/A_G 值(2.62),表明加入 FSTD 后的残炭的石墨化程度增高,有利于形成更为致密的炭层,这一结果与 SEM 图像相一致。

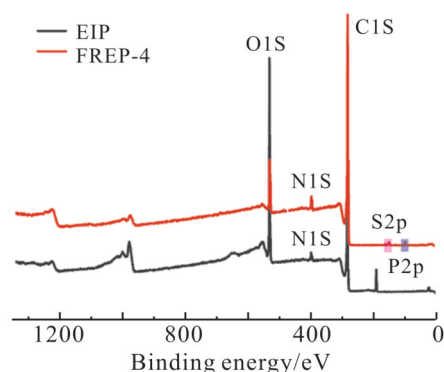


Fig. 9 XPS total spectra of char residue of EP and FREP-4

纯 EP 和 FREP-4 锥形量热后残炭的元素组成通过 XPS 分析,XPS 全谱图如 Fig.9 所示,相应数据总结在 Tab.6 中。纯 EP 残炭中仅存在氧、碳和氮元素,而 FREP-4 的 XPS 谱图除了上述 3 种元素外还

出现磷和硫元素。与纯 EP 相比,FREP-4 有更高的碳和氮含量,这表明 FSTD 的加入促进了成炭,同时形成富含氮杂环和芳香族化合物的炭层。此外,氧含量的降低主要是由于形成了 $PO\cdot$ 和 $PO_2\cdot$,它们可以挥发到气相中起到猝灭自由基链式反应的作用。

FREP-4 的高分辨率 C1s, O1s, N1s 和 P2p XPS 谱图如 Fig. 10(a~d)所示。C1s 谱图(Fig.10 (a))表明 FREP-4 的残炭中存在 3 种结合态的碳。其中,283.6 eV 处的峰归属于脂肪族和芳香族化合物中的 C—C 和 C—H 键,285.1 eV 和 287.3 eV 处的峰分别归属于 C—O—C, P—O—C 键和羰基中的 C=O 键。在 O1s 谱图(Fig. 10(b))中, 530.1 eV 和 531.9 eV 附近的 2 个峰分别对应 C=O 或 P=O 键和 C—O—C 或 C—O—P 中的一 O—键。在 N1s 谱图(Fig.10(c))中,397.5 eV 和 399.3 eV 处的 2 个峰分别对应于 C—N 或 P—N 键和 N—H 键。在 P2p 谱图(Fig.10(d))中, P2p 峰在 132.1 eV 和 133.3 eV 处被分成 2 个峰,分别对应磷酸盐中的 P=O 和 P—O—C 键。结果表明,FSTD 在燃烧过程中能分解产生磷酸盐化合物,促进 EP 基体的脱水和炭化,在凝聚相中发挥阻燃作用。

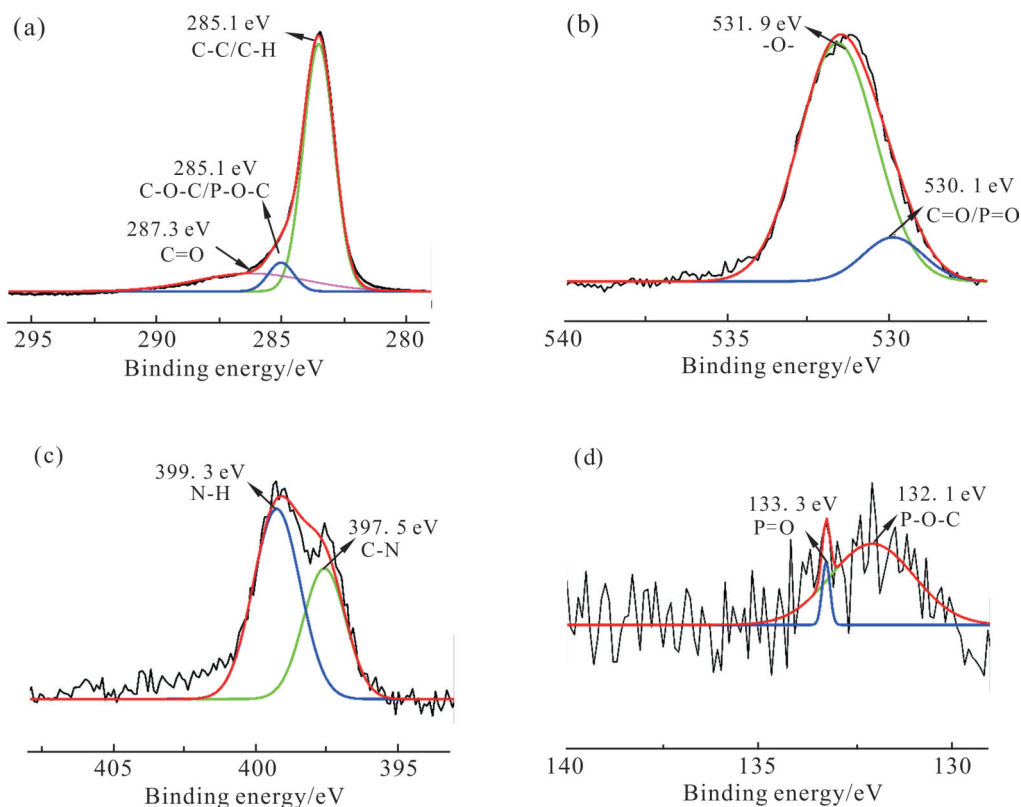


Fig. 10 (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s and (d) P2p spectra of char residue of FREP-4

Tab. 6 Composition and content of char residues

| Sample | Atomic ratio /% | | | | |
|--------|-----------------|-------|------|------|------|
| | C1s | O1s | N1s | P2p | S2p |
| EP | 62.55 | 34.64 | 2.82 | 0 | 0 |
| FREP-4 | 83.90 | 10.69 | 4.72 | 0.34 | 0.35 |

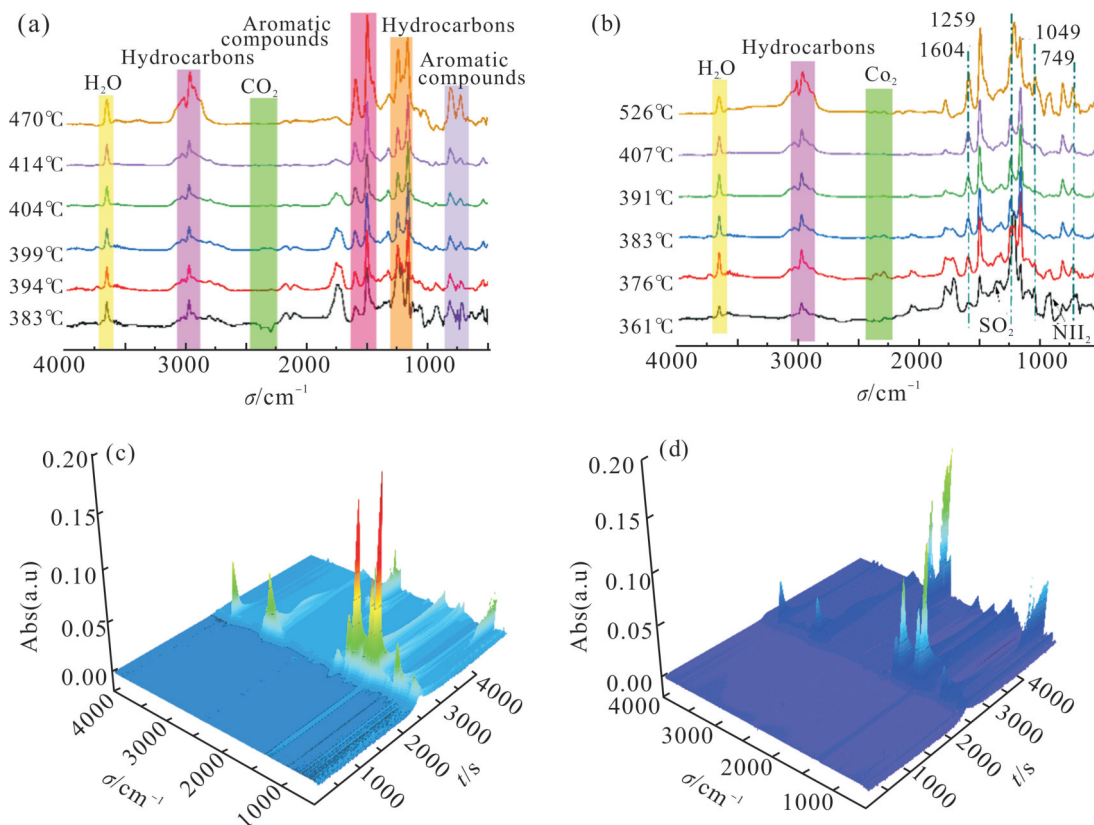


Fig. 11 TG-FTIR spectra at different temperatures for (a) EP and (b) FREP-4; 3D TG-FTIR spectra of pyrolysis products for (c) EP and (d) FREP-4

2.6 气相分析

TG-IR 用于研究纯 EP 和 FREPs 的气态热解产物,有助于更好地了解 FSTD 在 EP 中的气相阻燃机理,纯 EP 和 FREP-4 热解挥发物对应的红外光谱及 3D TG-IR 谱图如 Fig.11 所示。可以看到, FREP-4 的热解气态产物出现于 361 °C, 低于纯 EP 的 383 °C, 这表明 FSTD 的引入促进了 EP 基体的提前分解, 这与之前 TGA 分析的结果一致。 FREP-4 谱图中, 361 °C 和 376 °C 检测到了 932 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 左右 NH_3 和 SO_2 的吸收峰, 这些不燃性气体可以稀释氧气和可燃挥发物的浓度, 在气相中起到阻燃效果。在高温 FTIR 谱图中, 纯 EP 和 FREP-4 的热解气态产物大多数是相同的, 主要有 H_2O (3600~3700

cm^{-1})、脂肪族化合物 (2850~3100 cm^{-1})、 CO_2 (2352 cm^{-1} 左右) 和芳香族化合物 (3036 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} , 749 cm^{-1})。通过对比纯 EP 和 FREP-4 的 3D 谱图可以看出, FREP-4 样品气态产物的峰值强度明显低于纯 EP, 这说明 FSTD 的加入能显著抑制某些气体的产生。为了进一步印证上述结论, 对主要的燃烧原料如碳氢化合物、芳香族化合物、羰基化合物和脂肪醚类化合物进行分析, Fig.12 是这几种化合物的吸收峰强度随时间的变化曲线。可以看出, FREP-4 的热裂解气态挥发物的吸收峰强度均低于纯 EP。脂肪醚和碳氢化合物的减少意味着燃料原料减少, 从而大大降低了燃烧强度。芳香族化合物是烟雾颗粒的主要来源, 其强度降低意味着环氧热

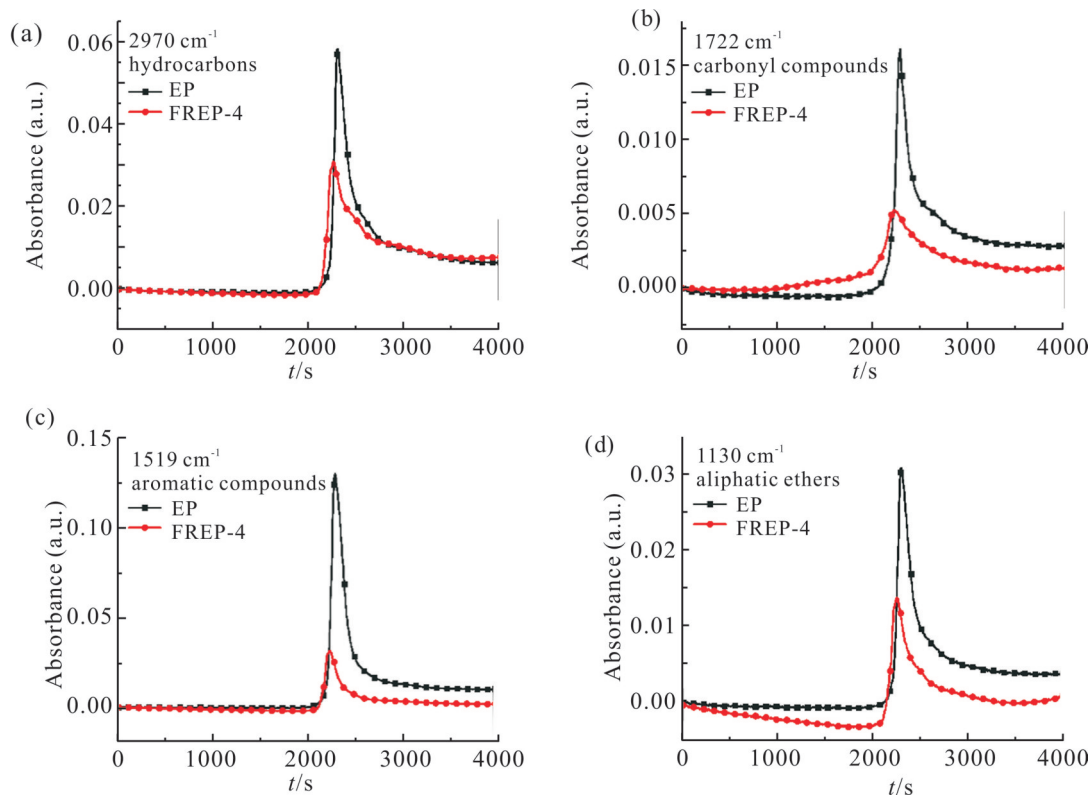


Fig. 12 Absorption intensities of (a) hydrocarbons, (b) carbonyl compounds, (c) aromatic compounds and (d) aliphatic ethers versus time for EP and FREP-4

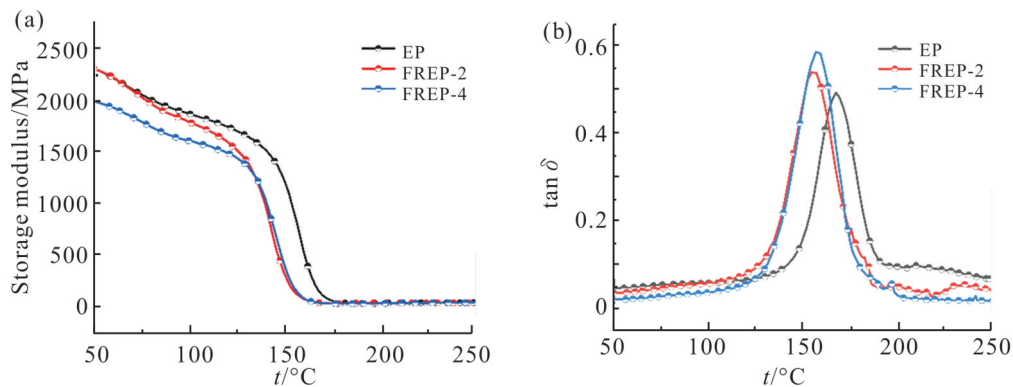


Fig. 13 DMA curves of EP and FREPs: (a) storage modulus; (b) $\tan \delta$

固性材料热降解产生的烟雾颗粒减少,大大提高了FREP-4的防火安全性。上述分析证明,FSTD的引入大大降低了燃烧强度,显著减少了有毒气体和烟雾颗粒的产生。

2.7 力学性能分析

采用DMA来研究纯EP和FREPs的动态力学性能,同时采用无缺口冲击试验测试了材料的韧性。纯EP和FREPs的储能模量(E')和损耗因子($\tan \delta$)随温度变化的曲线如图13所示,DMA和冲

击试验所得结果列于Tab.7,其中 $\tan \delta$ 的峰值温度定义为玻璃化转变温度(T_g)。可以看到,随着FSTD含量的增加,样品的储能模量和 T_g 均呈下降趋势,但韧性则明显提高,FREP-4的冲击强度几乎为纯EP的2倍。这一结果可归因于FREPs交联密度的下降,而固化EP的交联密度(ν_e)可以根据橡胶弹性理论推导出的公式计算得到^[15],纯EP,FREP-2和FREP-4的 ν_e 值分别为 3538 mol/m^3 , 3488 mol/m^3 和 3031 mol/m^3 。说明随着FSTD含量的增加,复合材

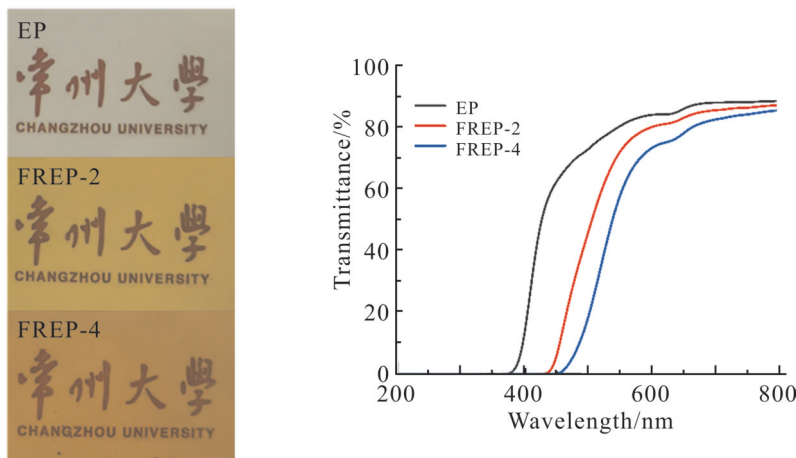


Fig. 14 Digital photographs and transmittance of EP and FREPs in the range of 200~800 nm

Tab. 7 Thermomechanical properties and toughness of FREPs

| Sample | $T_g/^\circ\text{C}$ | E' at 50 $^\circ\text{C}/\text{MPa}$ | E' at T_g+40 $^\circ\text{C}/\text{MPa}$ | $\nu/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | Impact strength/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$ |
|--------|----------------------|--|--|--------------------------------------|--|
| EP | 167.3 | 2312 | 42.38 | 3538 | 32.9 \pm 2.5 |
| FREP-2 | 157.0 | 2306 | 40.89 | 3488 | 49.5 \pm 4.2 |
| FREP-4 | 156.7 | 1994 | 35.51 | 3031 | 60.8 \pm 5.8 |

料的交联密度下降,这是因为 FSTD 和环氧分子链反应形成了线型分子链段,从而导致体系的交联点数量下降,交联密度降低。

2.8 EP/FSTD 复合材料的透明性能

EP 本身无色透明,因此保证 EP 复合材料的透明性也至关重要。Fig.14 为纯 EP 和 FREPs 覆盖了“常州大学”字样的数码照片和在 200~800 nm 范围内的透光率曲线。从数码照片中可以发现,“常州大学”字样虽然被 EP 板材覆盖,随着 FSTD 含量的增加,尽管 FREPs 板材出现泛黄现象,但仍然清晰可见。纯 EP 的透光率为 88.6%,而 FREP-4 的透光率为 85.7%,表明 FREPs 样品的透明度与纯 EP 保持在同一水平,有望在需要高透明度的工业领域得到应用。

3 结论

(1) 以糠醛(FA)、磺胺噻唑(ST)和 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料采用一锅法合成了一种含 DOPO 的磺胺噻唑类化合物 FSTD,其化学结构通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 得以证实。

(2) 含 4% FSTD 的 EP/FSTD 样品达到了 UL-94 V-0 等级,LOI 值也高达 35.2%;同时,其 PHRR, THR 和 TSP 值较纯 EP 分别下降了 35.9%, 37.3% 和 71.5%。证实 FSTD 明显提高了 EP 的阻燃性能和防火安全性。

(3) FSTD 通过释放不可燃性气体(如 NH_3 , SO_2 , CO_2)和含磷自由基(如 $\text{PO}\cdot$, $\text{PO}_2\cdot$),在气相中起到阻燃剂的作用。同时 FSTD 会分解产生多聚磷酸盐,焦磷酸或偏磷酸等物质,它们可以与 EP 基体发生酯化反应,脱水炭化形成致密的炭层,从而阻隔热量的传递,起到保护 EP 基体的作用。说明 FSTD 在气相和凝聚相中均发挥了良好的阻燃作用。

(4) 所制备的 EP 复合材料兼具良好的阻燃性能、透明性和韧性,为 EP 在航天航空和电子元器件等领域的应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] 赵晓磊, 侯桂香, 于守武. 植物酚型生物基环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 168-175.
- Zhao X L, Hou G X, Yu S W. Progress on research of plant phenolic bio-based epoxy resin[J]. Polymer Materials Science &

- Engineering, 2022, 38(9): 168-175.
- [2] Zhang J, Li Z, Yin G Z, *et al.* Construction of a novel three-in-one biomass based intumescent fire retardant through phosphorus functionalized metal-organic framework and β -cyclodextrin hybrids in achieving fire safe epoxy[J]. Composites Communications, 2021, 23: 100594.
- [3] Li S S, Liu Y, Liu Y S, *et al.* Synergistic effect of piperazine pyrophosphate and epoxy-octavinyl silsesquioxane on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 223: 109115.
- [4] Chen M F, Lin X H, Liu C P, *et al.* An effective strategy to enhance the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin by using hyperbranched flame retardant[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 5956-5974.
- [5] Varganici C D, Rosu L, Bifulco A, *et al.* Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 200: 109962.
- [6] Varganici C D, Rosu L, Bifulco A, *et al.* Recent advances in flame retardant epoxy systems from reactive DOPO-based phosphorus additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 202: 110020.
- [7] 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): 59-65.
- Ye X L, Xu Z Y, Xu S J, *et al.* Effect of sulfur element on flame-retardant epoxy resin based on phosphaphenanthrene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 59-65.
- [8] Cao J F, Duan H J, Zou J H, *et al.* A bio-based phosphorus-containing cocuring agent towards excellent flame retardance and mechanical properties of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 187: 109548.
- [9] Chen L M, Song T Y, Wang J Y, *et al.* Intrinsic flame-retardant epoxy resin composites with benzoxazine: effect of a catalyst and a low curing temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47847.
- [10] Hu X, Li M X, Yang J, *et al.* In situ fabrication of melamine hydroxy ethylidene diphosphonate wrapped montmorillonite for reducing the fire hazards of epoxy resin[J]. Applied Clay Science, 2020, 201: 105934.
- [11] Cheng J W, Duan H J, Yang S, *et al.* A P/N containing flame retardant constructed by phosphaphenanthrene, phosphonate, and triazole and its flame-retardant mechanism in reducing fire hazards of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: e49090.
- [12] Gnanasekar P, Feng M, Yan N. Facile synthesis of a phosphorus-containing sustainable biomolecular platform from vanillin for the production of mechanically strong and highly flame-retardant resins[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 17417-17426.
- [13] Nabipour H, Niu H, Wang X, *et al.* Fully bio-based epoxy resin derived from vanillin with flame retardancy and degradability[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168: 105034.
- [14] Feng X, Xing X, Song L, *et al.* In situ synthesis of a MoS₂/CoOOH hybrid by a facile wet chemical method and the catalytic oxidation of CO in epoxy resin during decomposition [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 13299.
- [15] Flory P J. Molecular theory of rubber elasticity[J]. Polymer, 1979, 20: 1317-1320.

Synthesis of a DOPO-Containing Sulfathiazole Compound for Improving Flame Retardancy of Transparent Epoxy Resin

Luze Wang, Huiling Huang, Zhonglin Luo, Biaobing Wang

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

ABSTRACT: Epoxy resins (EP) are widely used in chemical corrosion protection, electronic devices, and construction materials due to their good comprehensive properties. However, the inherent flammability and brittleness limit its application in the fields requiring high-performance. In this paper, a DOPO-containing sulfathiazole compound (FSTD) was synthesized using furfural, sulfathiazole and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) as raw materials, and the EP/FSTD composites were prepared by solution method. The effects of FSTD on the thermal stability, curing behavior, flame retardancy, combustion behavior, mechanical properties and transparency of EP/FSTD composites were systematically studied. The composite containing 4% FSTD achieves a UL-94 V-0 rating with a limiting oxygen index value of 35.2%, and the peak heat release rate, total heat release and total smoke release are reduced by 35.9%, 37.3% and 71.5%, respectively. The addition of FSTD not only promotes the formation of continuous dense carbon layers, but also releases non-flammable gases and phosphorus-containing free radicals, which have the flame retardant effect of condensed phase and gas phase. Compared to pure EP, EP/4% FSTD composite maintains the same level of transparency while the impact strength is almost doubled.

Keywords: epoxy resin; flame retardancy; toughness; transparency