

http://pmse.scu.edu.cn

复配阻燃剂MSB/DOPS在环氧树脂中的协同阻燃性能

宦宣英, 马仕凯, 胥秋, 叶小林, 黄永菲, 宝冬梅
杜海军, 文竹, 张玉鹏, 侯学清

(贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:单一的磷杂菲或三嗪阻燃剂在环氧树脂(EP)中的阻燃效果有限。为了进一步提高EP的阻燃性能,在阻燃剂质量分数为10%的条件下,将阻燃剂2,4,6-三-(4-羟基苯亚胺基)三嗪(MSB)和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)分别按照不同比例进行复配,采用熔融共混法将其应用于EP中,制备了EP复合材料,并测试了其阻燃性能,探究其双基协同阻燃规律。结果表明,单独添加MSB或DOPS时,极限氧指数(LOI)值分别为27.7%和30.6%,垂直燃烧(UL-94)等级分别为无阻燃级别和V-1级。而当阻燃剂质量分数为10%,DOPS在复合阻燃剂MSB/DOPS中的质量分数为60%时,复合材料的LOI值为29.7%,达到UL-94 V-0级;与纯EP相比,EP/MSB/DOPS-60%的热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)显著降低,分别为378.56 kW/m²和82.74 MJ/m²,燃烧后形成了更加致密的膨胀炭层,残炭量提升至22.94%,即EP/MSB/DOPS-60%的阻燃性能优于EP/DOPS或EP/MSB。说明磷杂菲和三嗪阻燃剂具有良好的协同阻燃效应,有效提高了EP的阻燃性能。

关键词:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物;2,4,6-三-(4-羟基苯亚胺基)三嗪;复配;环氧树脂;协同效应
中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)12-000

近年来,随着科学技术的发展,环氧树脂(EP)因其优异的力学性能、电绝缘性、耐化学腐蚀性和黏结性等优点,已成为5G通信、电子电器、轨道交通内饰等高端制造业不可或缺的基础性材料^[1-4]。然而,纯EP具有易燃性,并且在燃烧过程中会释放大热量和有毒烟雾,难以自熄,这极大地限制了其在军工、航空、电子电器等领域的应用^[5,6]。因此,对EP进行阻燃改性一直是近年来研究的热点。

在EP的阻燃研究中,磷杂菲和三嗪阻燃剂因具有环保、阻燃性能优异等优点而受到了广大科研工作者的青睐^[7]。磷杂菲阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物(DOPS)可以显著提高EP的阻燃性能,但其热稳定性较差^[8,9],可在气相和凝聚相共同发挥阻燃作用,对EP的残炭生成具有一定的促进作用^[10]。而三嗪类阻燃剂具有独特的三嗪环结构,具有良好的热稳定性和化学稳定性,可促进基材成炭;同时,三嗪基团在遇热降解过程中能吸收大量的热量,并产生难燃性气体,从而达到降低基材温度和氧气浓度的作用。根据文献报道,磷杂菲/磷腈^[11]、磷杂菲/三嗪^[3,12]、磷杂菲/三嗪三酮^[13]等多官能团构建的阻燃体系,有利于发挥不同阻燃基团之间的协同效应,赋予EP更为优异的阻燃性能^[14]。

本课题组祁钰昭等^[3]曾以DOPS和2,4,6-三-(4-羟基苯亚胺基)三嗪(MSB)为原料,合成了新型双基阻燃剂MPD,将其按照7.5%的质量分数添加到EP中,通过了UL-94 V-0级测试,并且其极限氧指数(LOI)值高达32.7%,较纯EP提升了47.3%。为了进一步明确MSB和DOPS的协同阻燃规律,本文在课

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0230

收稿日期:2024-03-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22261009,51863004);贵州省省级科技计划项目(CXTD[2021]005);贵州省高等学校绿色化学与资源环境创新团队(黔教技[2022]13号)

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;

杜海军,主要从事聚合物基复合材料研究,E-mail: 874373338@qq.com

题组前期研究的基础上,将DOPS和MSB进行复配,制备了复合阻燃剂MSB/DOPS,并将其应用于EP中。即在阻燃剂质量分数为10%的条件下,调整DOPS在复合阻燃剂MSB/DOPS中的质量分数,研究MSB/DOPS对EP性能的影响,探究其双基协同阻燃规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

DOPS、MSB: 分子结构式见 Fig.1, 实验室自制^[12,13]; 4,4'-二氨基二苯砷(DDS): 97%, 麦克林生化科技有限公司; 双酚 A 型缩水甘油醚类环氧树脂((C₁₁H₁₂O₃)_n, E-51): 工业级, 岳阳巴陵石化有限公司。

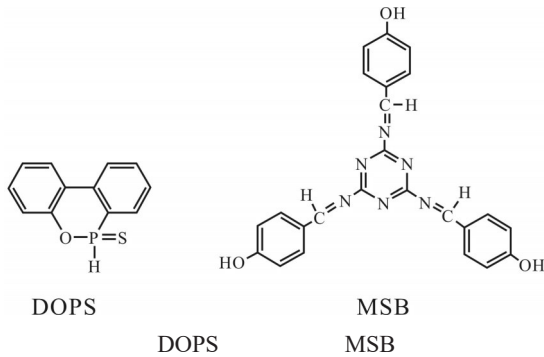


Fig. 1 Chemical structural formula of DOPS and MSB

1.2 阻燃EP复合材料的制备

控制阻燃剂的质量分数为10%, DOPS在复合阻燃剂MSB/DOPS中的质量分数分别为0, 20%, 40%, 60%, 80%和100%, 将DOPS和MSB进行复配, 配方设计如Tab.1所示。首先, 取适量EP加入烧杯中, 加热至60 °C, 按照Tab.1中的配方, 将阻燃剂加入EP

中, 边加热边搅拌, 使阻燃剂完全熔融; 然后, 向烧杯中加入适量固化剂DDS, 迅速搅拌均匀, 使体系变得澄清透明, 立即将烧杯放入真空干燥箱中进行脱气; 最后, 将体系倒入聚四氟乙烯模具中, 先于140 °C固化3 h, 再升温至180 °C固化6 h, 待固化结束后, 将样品冷却至室温, 脱模, 取出样条。

1.3 测试与表征

1.3.1 燃烧性能测试: 根据国标 GB/T 2408-2021 进行 UL-94 测试, 使用 CZF-5 型垂直燃烧测试仪(江苏卓恒测控技术有限公司), 样品尺寸为 125 mm×13.0 mm×3.0 mm, 每组 5 根样条; 根据国标 GB/T 2406.2-2009 进行 LOI 测试, 采用 JF-3 型全自动氧指数测试仪(南京江宁区分析仪器厂), 样品尺寸为 80 mm×6.5 mm×3.0 mm, 每组 5 根样条; 根据 ISO 5660-1-2002 标准进行锥形量热(CONE)测试, 采用 VOUCH-6810 型锥形量热仪(苏州阳屹沃尔奇公司), 热流为 35 kW/m², 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 每组 2 块样条。

1.3.2 形貌表征: 使用 QUANTAFEG-250 型扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司), 加速电压为 20 kV, 对燃烧测试后的残炭表面进行真空喷金处理后, 观察样品的表观形貌。

1.3.3 热重-红外光谱(TG-IR)分析: 使用 TG209F3&TENSOR27 型热重-红外联用光谱仪(德国 Netzsch & Bruker 公司), 将样品放入坩埚中, 在氮气气氛下, 以 20 °C/min 的速率升温至 700 °C, 气流速率为 60 mL/min。红外气体池的波数范围为 500~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 共扫描 12 次。

1.3.4 力学性能测试: 根据国标 GB/T 1040.2-2006,

Tab. 1 Formulation design of flame-retardant EP composites

| Samples | m(EP)/g | m(DDS)/g | m(DOPS)/g | m(MSB)/g | Mass fraction of DOPS in composite flame retardants /% |
|-----------------|---------|----------|-----------|----------|--|
| EP | 100 | 31.6 | | | 0 |
| EP/MSB | 100 | 31.6 | 0 | 14.62 | 0 |
| EP/MSB/DOPS-20% | 100 | 31.6 | 2.92 | 11.70 | 20 |
| EP/MSB/DOPS-40% | 100 | 31.6 | 5.85 | 8.77 | 40 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 100 | 31.6 | 8.77 | 5.85 | 60 |
| EP/MSB/DOPS-80% | 100 | 31.6 | 11.70 | 2.92 | 80 |
| EP/DOPS | 100 | 31.6 | 14.62 | 0 | 100 |

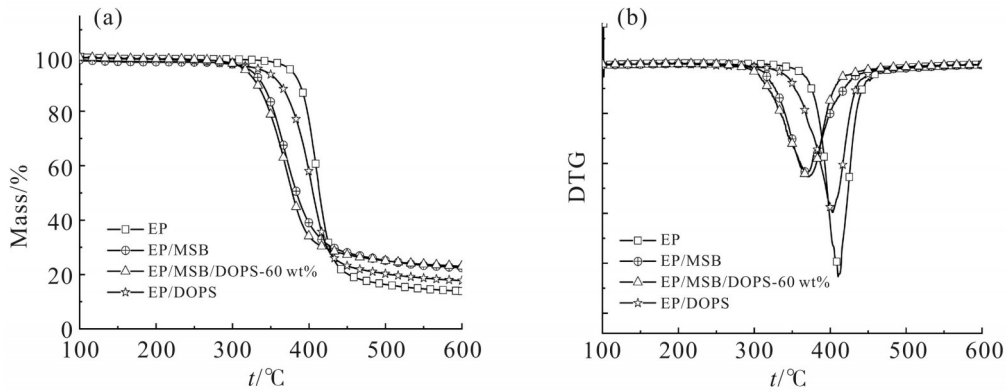


Fig. 2 (a) TG and (b) DTG curves of EP and EP composites in N_2

Tab. 2 LOI and UL-94 test results of EP and EP composites

| Samples | LOI/% | UL-94 | | | | |
|-----------------|-------|---------|---------|----------|----------|--------|
| | | t_1/s | t_2/s | Dripping | Igniting | Rating |
| EP | 22.2 | | | no | no | N.R. |
| EP/MSB | 27.7 | | | no | no | N.R. |
| EP/MSB/DOPS-20% | 26.8 | 9.15 | 12.19 | no | no | V-1 |
| EP/MSB/DOPS-40% | 28.1 | 8.41 | 11.37 | no | no | V-1 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 29.7 | 1.83 | 6.71 | no | no | V-0 |
| EP/MSB/DOPS-80% | 28.3 | 10.12 | 16.34 | no | no | V-1 |
| EP/DOPS | 30.6 | 2.44 | 9.08 | no | no | V-1 |

GB/T 9341-2008 和 GB/T 1843-2008, 使用 WDW-10C 型微机控制电子万能试验机(上海华龙测试仪器公司)和 ZBC-4B 型摆锤冲击试验机(深圳市新三思计量技术有限公司), 拉伸和弯曲速率分别设定为 50 mm/min 和 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

采用 UL-94 和 LOI 测试, 确定 MSB, DOPS 和 MSB/DOPS 对 EP 阻燃性能的影响, 测试结果如 Tab.2 所示。样品纯 EP 的 LOI 值为 22.2%, 在 UL-94 测试中, 当火焰离开后, 纯 EP 持续燃烧, 无法自熄, 因此无阻燃级别。在 EP 中单独添加阻燃剂 MSB 或 DOPS 时, 复合材料的 LOI 值分别为 27.7% 和 30.6%, EP/MSB 未通过 UL-94 测试, 而 EP/DOPS 只达到 UL-94 V-1 级, 说明在阻燃剂添加量均为 10% 时, DOPS 在 EP 中的阻燃效果优于 MSB。而将 DOPS 和 MSB 复配添加到 EP 后, 复合材料 EP/MSB/DOPS 的 LOI

值和 UL-94 等级均有明显提升。当复合阻燃剂 MSB/DOPS 中 DOPS 的质量分数为 60% 时, 在 EP 中的阻燃效果最佳, 其 LOI 值为 29.7%, 第 1 次燃烧时间(t_1)和第 2 次燃烧时间(t_2)明显缩短, 分别为 1.83 s 和 6.71 s, 达到 UL-94 V-0 级, 阻燃性能明显优于单独添加阻燃剂 MSB 或 DOPS。结果表明, MSB 和 DOPS 复配可以明显提高 EP 的 LOI 值和 UL-94 等级。因此, 阻燃剂 MSB 和 DOPS 之间存在协同阻燃效应。

2.2 热稳定性分析

对样品 EP, EP/MSB, EP/MSB/DOPS-60%, EP/DOPS 进行热失重分析, 在氮气气氛下, 升温速率为 10 °C/min, 测试数据见 Tab.3, TG 和 DTG 曲线见 Fig.2。

由 Tab.3 可知, 纯 EP 的初始分解温度($T_{5\%}$)和最大热失重温度(T_p)值最高, 分别为 376.95 °C 和 411.00 °C。加入阻燃剂后, EP 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_p 均降低, 其 $T_{5\%}$ 呈现如下规律: EP > EP/MSB > EP/DOPS >

Tab. 3 TG and DTG data of EP and EP composites in N₂

| Samples | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ | $R_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$ | Char residue at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$ |
|-----------------|----------------------------|------------------------|---|---|
| EP | 377.0 | 411.0 | 2.07 | 13.87 |
| EP/MSB | 339.6 | 403.5 | 1.18 | 17.70 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 317.4 | 371.6 | 1.13 | 22.94 |
| EP/DOPS | 324.5 | 368.8 | 1.10 | 22.34 |

Tab. 4 CONE test data of EP and EP composites

| Samples | TTI /s | THR /($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$) | PHRR /($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$) | av-HRR /($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$) | av-COY /($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | av-CO ₂ Y /($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | MLR /($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$) | MARHE /($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$) |
|-----------------|--------|--|---|---|--|--|---|--|
| EP | 75 | 116.49 | 1235.15 | 189.98 | 0.42 | 4.39 | 11.71 | 396.66 |
| EP/MSB | 70 | 113.56 | 603.62 | 129.23 | 0.48 | 2.95 | 6.75 | 328.64 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 65 | 82.74 | 378.56 | 117.03 | 0.33 | 2.45 | 4.53 | 212.86 |
| EP/DOPS | 56 | 89.72 | 490.12 | 130.16 | 0.53 | 3.80 | 4.68 | 247.59 |

EP/MSB/DOPS-60%，主要是因为添加的3种阻燃剂均优先分解并发挥阻燃作用；而且，EP/DOPS的 $T_{5\%}$ 和 T_p 明显低于EP/MSB，这可能是因为阻燃剂DOPS中P—C键能较低，导致DOPS的热稳定性较差，而且DOPS的酸性促进了EP分解，而EP/MSB中含有三嗪环和苯环等刚性结构，结构稳定，从而导致其 $T_{5\%}$ 和 T_p 值较高^[6]。3种复合材料的最大热失重速率(R_{\max})均低于纯EP，说明加入阻燃剂后，材料的失重速率降低。从残炭量来看，与纯EP相比，EP复合材料的残炭量均明显升高，其中EP/DOPS的残炭量较高(22.34%)，EP/MSB的残炭量最低(17.70%)，这可能是因为MSB分子中含氮量高，遇热分解后产生了NH₃等气体，使得其残炭量较低，MSB可能主要在气相发挥阻燃作用；而EP/MSB/DOPS-60%的残炭量最高(22.94%)，这可能是因为DOPS可以促进基材成炭，具有一定的凝聚相阻燃作用，而当DOPS和MSB复配后，优化了DOPS和MSB在复合材料中的比例，有利于凝聚相和气相组分最大限度地各自发挥阻燃作用，这也进一步说明DOPS和MSB之间具有协同阻燃效应。

2.3 锥形量热测试分析

锥形量热测试是研究材料燃烧性能的常用手段。如Tab.4所示，纯EP的点燃时间(TTI)是75 s，EP复合材料的TTI值均缩短，这可能是由于添加阻燃剂后，促进了EP的降解，其大小顺序为EP>EP/

MSB>EP/MSB/DOPS-60%>EP/DOPS。与纯EP相比，复合材料的总热释放量(THR)和热释放速率峰值(PHRR)均降低，但EP/MSB的下降幅度相对较小，说明在EP中单独加入三嗪基团对基材的阻燃性能提升有限；但同时加入三嗪和磷杂菲基团后，复合材料的THR和PHRR值均明显降低，与纯EP相比，分别降低了28.97%和69.35%，阻燃效果显著提升，说明三嗪基团和磷杂菲基团之间具有协同阻燃作用。纯EP的平均CO生成量(av-COY)和平均CO₂生成量(av-CO₂Y)值分别为0.42%和4.39%，而复合材料EP/MSB/DOPS-60%的av-COY和av-CO₂Y值均低于纯EP，表明复合阻燃剂MSB/DOPS能降低材料的潜在火灾危险性。质量损失率(MLR)是指在燃烧过程中样品质量随时间的变化率，它反应了材料在一定火强度下的热裂解、挥发及燃烧程度^[7]。纯EP的MLR值为11.71 g/s，其它3种材料的MLR值均低于纯EP，其中EP/MSB/DOPS-60%的MLR值为4.53 g/s，比EP降低了61.31%，说明阻燃剂MSB/DOPS可以有效降低EP基材的质量损失率。结合残炭量的测试结果，初步推断MSB/DOPS能够提高材料的成炭性能，在凝聚相中发挥较好的阻燃作用。最大平均热释放速率(MARHE)常用于评估材料在火灾中的安全性^[8]，MARHE值越低，材料的安全性能越高。由Tab.4可见，纯EP的MARHE值为396.66 kW/m²，EP/MSB的MARHE值略有降低，而EP/MSB/

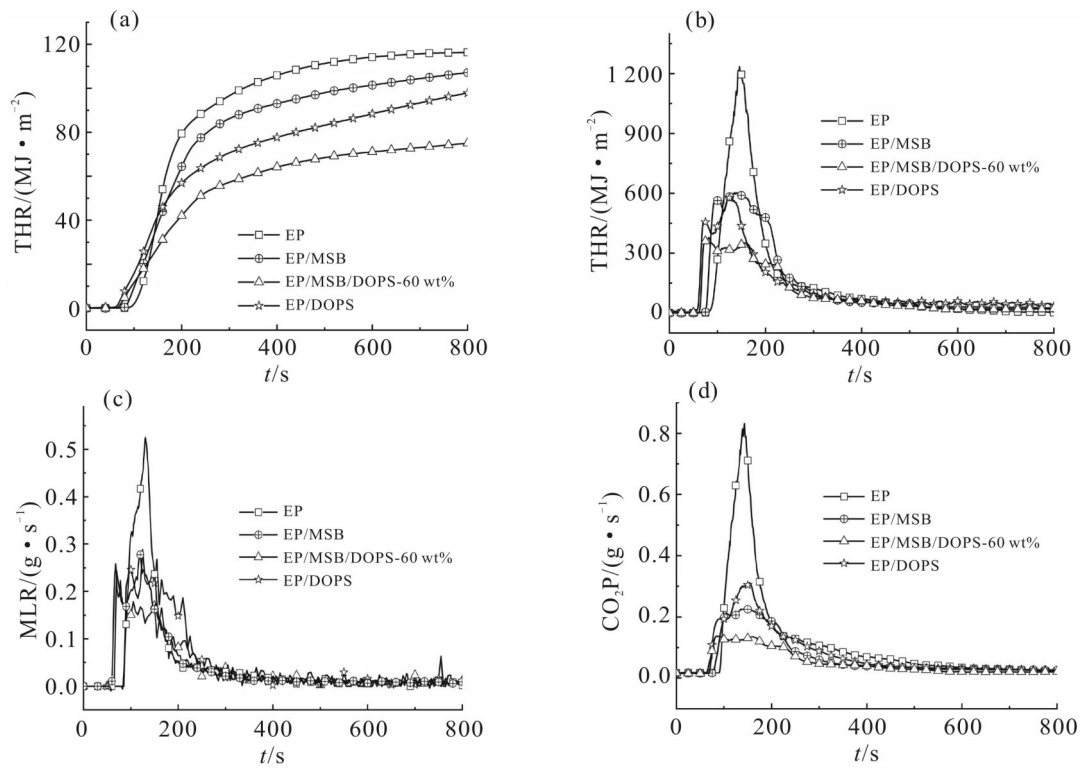


Fig. 3 THR(a), HRR(b), MLR(c), CO₂P(d) curves of EP and EP composites

DOPS的MARHE值降低了46.34%,这说明复合阻燃剂MSB/DOPS提高了EP在火灾中的安全性。

2.4 残炭分析

为了进一步研究阻燃剂DOPS, MSB和MSB/DOPS对EP成炭性能的影响,对EP及其复合材料CONE测试后残炭的宏观和微观形貌进行了分析,结果如图4所示。纯EP燃烧后几乎没有残留物剩余,锡纸被烧穿。仅添加MSB的复合材料(b₁, b₂)燃烧后的残炭量较少,说明经CONE测试后已基本燃烧完全,这是因为三嗪基团在遇热后分解释放出大量的热解气体和固体颗粒,不能促进EP基材成炭。从SEM图(b₃)可见,EP/MSB的炭层表面与其它SEM图不同,这是因为阻燃剂MSB中含氮量较高,易分解为NH₃等气体,在遇热时冲破炭层,在炭层表面形成了球状气泡,但因炭层刚性不足,气泡破裂;炭层表面结构松散,存在较多裂缝和褶皱,有利于内部的可燃性挥发物的释放,从而加剧燃烧反应,降低了残炭量,不能在凝聚相发挥较好的阻燃作用。但是,在三嗪体系中加入DOPS后,复合材料EP/MSB/DOPS的炭层厚度和刚性均有较大提升,燃烧后的残

炭量明显增加,并形成了一定高度的膨胀炭层(4.1 cm),成炭能力明显提高。从SEM图(c₃)看出,加入磷杂菲基团后的残炭变得更加致密、连续且光滑,这是因为DOPS基团在高温遇水分解产生的磷酸、聚磷酸、硫酸等酸性物质,能促进基材脱水成炭,形成致密膨胀的富磷残炭。阻燃剂DOPS和MSB分子中含有丰富的芳香结构,有助于在燃烧过程中形成大量稳定的残炭,致密膨胀的炭层能够隔绝氧气和热量,起到阻燃作用。

为了深入分析阻燃剂在凝聚相中的作用机理,通过X射线能量色谱(EDS)对CONE测试后的残炭进行分析。由Tab.5可见,纯EP的残炭中主要有C, O元素,而EP复合材料的残炭中除了C, O元素外,还有P, S元素。EP/MSB/DOPS-60%和EP/DOPS燃烧后残炭中的含P量分别为4.46%和5.50%,均高于复合材料EP/MSB/DOPS-60%和EP/DOPS中的理论含P量,说明两者燃烧后会生成富磷残炭,有利于其在凝聚相中发挥阻燃作用。EP/MSB/DOPS-60%和EP/DOPS残炭中的P, O含量均高于EP/MSB,这说明两者在燃烧过程中产生更多的磷酸和聚磷酸等物

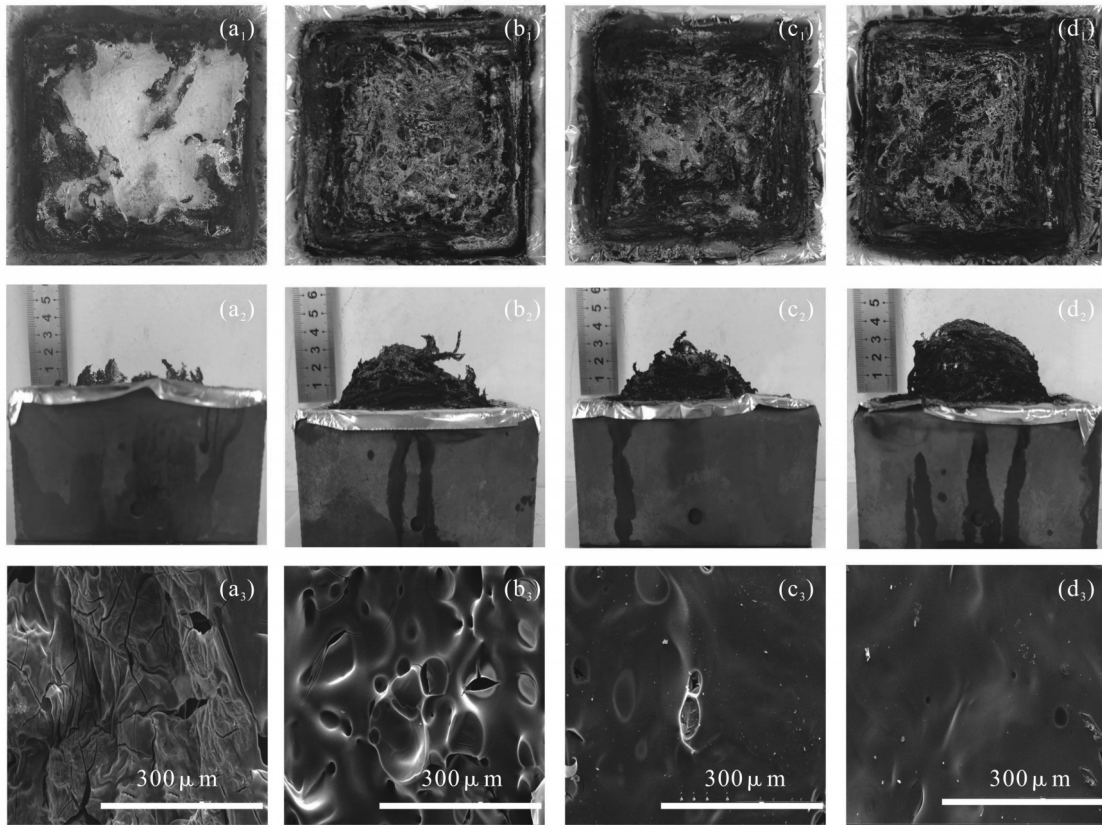


Fig. 4 Digital photographs and SEM images with magnification of 500 times of char residues: (a₁,a₂,a₃) EP; (b₁,b₂,b₃) EP/MSB; (c₁,c₂,c₃) EP/MSB/DOPS-60%; (d₁,d₂,d₃) EP/DOPS

Tab. 5 EDS data of char residues from EP and EP composites

| Samples | w(C)/% | w(O)/% | w(P)/% | w(S)/% |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| EP | 78.78 | 20.97 | | 0.25 |
| EP/MSB | 83.55 | 15.48 | | 0.50 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 74.27 | 17.82 | 4.46 | 3.45 |
| EP/DOPS | 75.81 | 17.22 | 5.50 | 1.46 |

质凝固在残炭中,进一步证实了DOPS在凝聚相发挥阻燃作用。此外,在这4种样品中,EP/MSB/DOPS-60%残炭中的硫含量最高(3.45%),磷含量为4.46%,EP/DOPS残炭中的硫含量为1.46%,磷含量为5.50%,表明DOPS基团中的P,S元素基本保留在凝聚相中,P,S元素发挥协同阻燃作用,促进阻燃热固性树脂EP/DOPS和EP/MSB/DOPS-60%在燃烧过程中生成更多的磷酸、聚磷酸和硫酸等强酸,促进EP脱水形成连续稳定的炭层,炭层通过阻隔可燃性气体和热量的传播,抑制基材内部分解,在凝聚相中发挥较好的阻燃作用。

2.5 热重-红外分析

为了探讨复合阻燃剂MSB/DOPS在EP中的气相阻燃行为,采用TG-IR对EP及其复合材料EP/MSB/DOPS热降解过程中的气体产物进行分析。通过对比Fig.5(a)和Fig.5(b)发现,添加阻燃剂MSB/DOPS对EP的降解行为影响较小,谱图中出现相似的分解产物峰,并且随着温度的升高,气体产物的吸收峰强度呈现出先增大后减小的趋势。此外,Fig.5(a)和Fig.5(b)是不同温度下EP和EP/MSB/DOPS的热解气体产物的红外光谱图。可以看出,纯EP和EP/MSB/DOPS具有相似的气体吸收峰,3651~3653

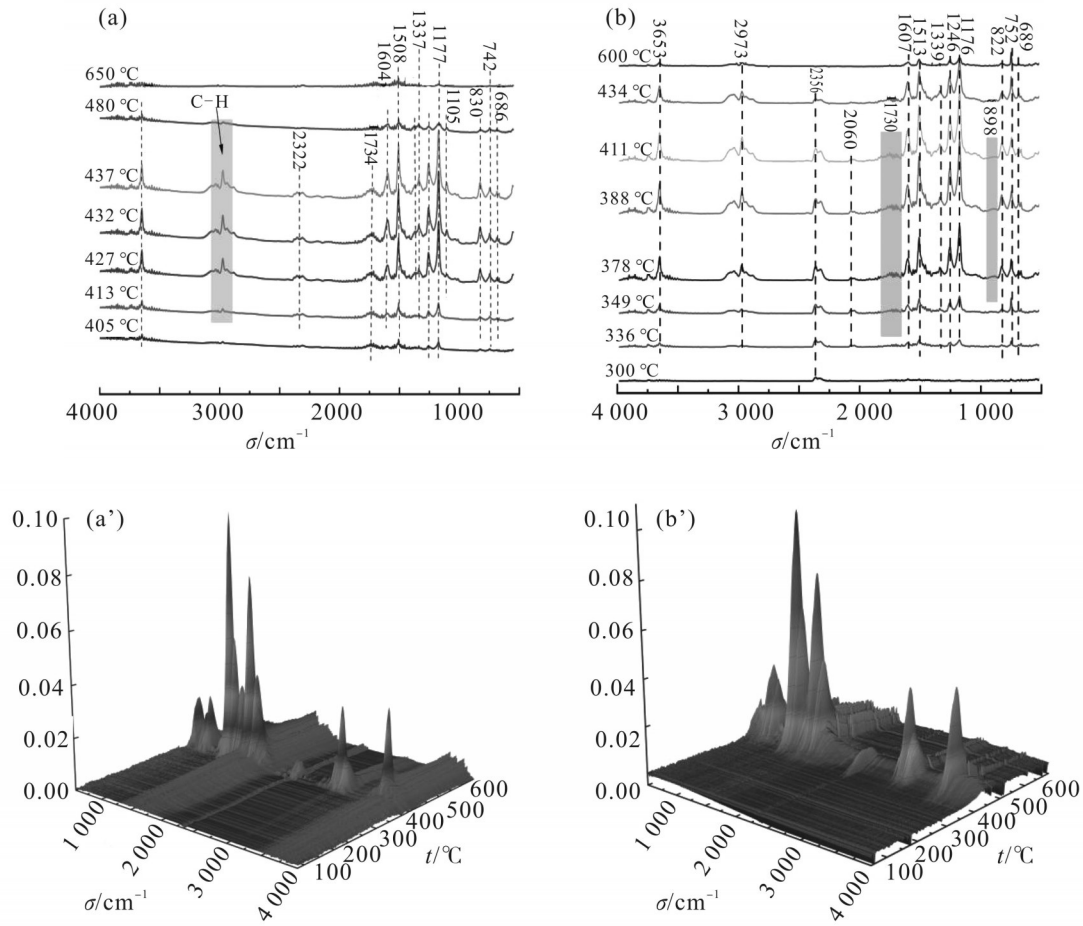


Fig. 5 2D TG-IR curves and 3D graphs of (a, a') EP and (b, b') EP/MSB/DOPS-60% in N_2

cm^{-1} 是水的吸收峰,2973 cm^{-1} 和3058 cm^{-1} 是C—H化合物的伸缩振动吸收峰,2322~2366 cm^{-1} 为 CO_2 的特征吸收峰,1714~1730 cm^{-1} 为C=O的吸收峰,1607 cm^{-1} ,1513 cm^{-1} 和1339 cm^{-1} 是芳香化合物的吸收峰,1373 cm^{-1} 是S=O的吸收峰,1176~1246 cm^{-1} 是C—O伸缩振动吸收峰,898 cm^{-1} 是含磷化合物(P—O—C, P—O—Ph等)的吸收峰,686~822 cm^{-1} 是 C_{Ar} —H的弯曲振动吸收峰^[8]。从Fig.5(a)看出,纯EP在405 °C时出现气体吸收峰,而EP/MSB/DOPS在300 °C时就已经出现了吸收峰,这说明与纯EP相比,复合材料EP/MSB/DOPS提前分解。对比纯EP和EP/MSB/DOPS中 CO_2 的吸收峰强度发现,EP/MSB/DOPS的 CO_2 吸收峰强度更大,且在300 °C左右就出现了吸收峰,但纯EP在413 °C时才出现了 CO_2 吸收峰, CO_2 不仅可以稀释环境中的氧气浓度,而且 CO_2 的逸出带走了部分热量。此外,通过对比纯EP与EP/MSB/DOPS在1734 cm^{-1} 处的C=O吸收峰发现,EP/MSB/DOPS

的C=O吸收峰强度低于纯EP,这是因为阻燃剂MSB/DOPS将部分芳香基、羰基等化合物固定在凝聚相中抑制了EP的分解。通过Fig.5(a)和Fig.5(b)对比,EP/MSB/DOPS在890 cm^{-1} 附近出现了含磷化合物的吸收峰,说明磷杂菲基团分解,释放出了 $\cdot PO$ 、 $\cdot HPO_2$ 、 $\cdot PO_2$ 等自由基,这些自由基通过捕捉环境中的 $\cdot H$ 和 $\cdot OH$ 等活性自由基发生了自由基猝灭,中断了链式燃烧反应^[20],发挥了气相阻燃作用。综上所述,复合材料EP/MSB/DOPS-60%通过自由基猝灭和稀释作用,在气相中发挥了阻燃作用。

2.6 力学性能分析

力学性能是衡量材料实际应用的重要指标。对EP及其复合材料分别进行了弯曲、拉伸和缺口冲击试验,相应曲线及数据见Fig.6和Tab.6。由Tab.6可见,阻燃剂对EP的力学性能有较大影响。添加单一阻燃剂DOPS或MSB后,材料的力学性能均降低,而

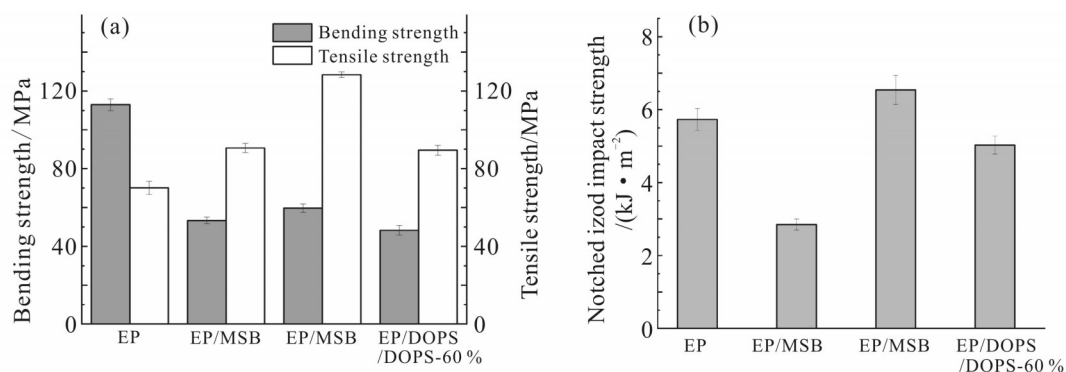


Fig. 6 (a) Bending and tensile strength and (b) notched izod impact strength of EP and EP composites

Tab. 6 Mechanical properties of EP and EP composites

| Samples | Notched izod impact strength/(kJ·m ⁻²) | Bending strength /MPa | Tensile strength /MPa | Elastic modulus /MPa | Elongation at break/% |
|-----------------|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| EP | 5.73 | 112.91 | 75.83 | 233.64 | 3.77 |
| EP/MSB | 2.85 | 80.73 | 51.92 | 384.11 | 2.09 |
| EP/MSB/DOPS-60% | 6.54 | 128.34 | 59.66 | 464.83 | 1.60 |
| EP/DOPS | 5.03 | 89.47 | 48.26 | 285.32 | 2.64 |

MSB和DOPS复配有利于提高EP的力学性能。与纯EP相比,EP/MSB的缺口冲击强度(2.85 kJ/m²)降低了50.26%,导致其降低的原因可能是阻燃剂MSB与基材的相容性较差,在体系中存在团聚现象,对材料的力学性能造成一定影响。而在EP中加入复合阻燃剂MSB/DOPS后,EP/MSB/DOPS-60%的缺口冲击强度和弯曲强度均增强,比纯EP分别提高了14.13%和13.67%,这可能是因为引入的磷杂菲基团中含有较多杂原子,在杂原子与芳香环的共同作用下,增强了环氧大分子链中 π - π 键之间的相互作用^[18]。此外,3种EP复合材料的弹性模量均高于纯EP,其中EP/MSB/DOPS的弹性模量值高达464.83 MPa,比纯EP提高了49.74%,进一步说明复配后材料具有更高的刚性,这可能是是因为阻燃剂中含有刚性的苯环和稳定的三嗪环结构,增强了分子间的作用力;同时也束缚了其分子链的运动,使其呈现出更高的脆性,导致其断裂伸长率降低。而EP/MSB/DOPS-60%的拉伸强度比纯EP低,可能是因为前者的交联密度对其拉伸强度产生了影响。

3 结论

本文在阻燃剂添加总量为10%时,通过改变

DOPS在MSB/DOPS中的质量分数,将DOPS和MSB复配应用于EP中,制备了复合材料EP/MSB/DOPS,测试其阻燃性能,探究其双基协同阻燃规律。本文丰富了双基复合阻燃剂的种类,为研发新型高效复配阻燃体系提供了思路。

(1)当DOPS在复合阻燃剂MSB/DOPS中的质量分数为60%时,EP/MSB/DOPS具有较好的阻燃性能,达到V-0级,且LOI值为29.7%;其PHRR和THR值分别降低至378.56 kW/m²和82.74 MJ/m²,其阻燃性能优于单独添加DOPS或MSB,即磷杂菲和三嗪阻燃剂之间具有良好的协同阻燃效应,在一定程度上弥补了单一阻燃剂的不足。

(2)SEM结果表明,EP/MSB/DOPS-60%燃烧后形成的膨胀炭层具有良好的隔热隔氧作用,成炭性能明显提高;TG-IR结果表明其通过自由基猝灭和稀释作用共同在气相发挥阻燃作用。即EP/MSB/DOPS-60%在凝聚相和气相产生了协同阻燃效应。

参考文献:

- [1] 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.

- [2] Qi Y Z, Huan X Y, Xu Q, *et al.* Synthesis of phosphaphenanthrene derivatives as flame retardants and their properties in epoxy resin composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141: e55169.
- [3] Qi Y Z, Ye X L, Huan X Y, *et al.* P/N/S flame retardant based on DOPS- triazine groups for improving the flame retardancy, char formation properties and mechanical properties of epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112634.
- [4] Wan J, Zhao J, Zhang X, *et al.* Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols: transformations and performances[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 108: 101287.
- [5] Xu B, Wu M L, Liu Y T, *et al.* Study on flame retardancy behavior of epoxy resin with phosphaphenanthrene triazine compound and organic zinc complexes based on phosphonitrile[J]. *Molecules*, 2023, 28: 3069-3082.
- [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] 张慈海, 刘松, 周冬晴, 等. DOPO基反应型阻燃剂的合成与应用研究进展[J]. *中国塑料*, 2023, 37(9): 64-75.
Zhang C H, Liu S, Zhou D Q, *et al.* Research progress in synthesis and applications of reactive DOPO -containing flame retardants [J]. *China Plastics*, 2023, 37(9): 64-74.
- [8] 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): 2188-2198.
Xu Z Y, Hou Z M, Ye X L, *et al.* Study on the properties of flame-retardant epoxy resin HPCTP- DOPS/EP with double groups synergistic flame retardant effect[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 2188-2198.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 侯泽明, 许志彦, 祁钰昭, 等. 环三磷腈和 DOPS 双基协同阻燃对环氧树脂性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(4): 40-52.
Hou Z M, Xu Z Y, Qi Y Z, *et al.* Synergistic flame retardant effect of cyclotriphosphazene and DOPS double functional groups on epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(4): 40-52.
- [12] Xiong Y Q, Jiang Z J, Xie Y Y, *et al.* Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127: 4352-4358.
- [13] Tang S, Qian L J, Liu 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.
- [14] 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.
- [15] 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. The flame retardant properties and mechanism of the compounds based on phosphaphenanthrene and triazine groups in epoxy resin[D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2015.
- [16] Liu S, Wei H, Xiong Y, *et al.* Synthesis of a highly efficient flame retardant containing triazine and pentaerythritol phosphate groups and its intumescent flame retardancy on epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34: 889-903.
- [17] 王东辉, 刘全义, 李泽锟, 等. 聚苯硫醚的燃烧性能和热稳定性研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(10): 138-164.
Wang D H, Liu Q Y, Li Z K, *et al.* Research on combustion performance and thermal stability of polyphenylene sulfide[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(10): 138-164.
- [18] Xu M J, Xu G R, Leng Y, *et al.* Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 123: 105-114.
- [19] Zhao B, Liang 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.
- [20] 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.

Synergistic Flame Retardancy of MSB/DOPS in Epoxy Resin

Xuanying Huan, Shikai Ma, Qiu Xu, Xiaolin Ye, Yongfei Huang, Dongmei Bao, Haijun Du

Zhu Wen , Yupeng Zhang, Xueqing Hou

(School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: The flame retardant effect of single phosphaphenanthrene and triazine in epoxy resin (EP) is limited. In order to improve the flame retardant properties of EP, under the condition that the total mass fraction of flame retardant was 10% , 2,4,6- tris- (4- hydroxyphenylimino)triazine (MSB) and 9,10- dihydro- 9- oxa- 10- phosphaphenanthrene- 10- sulfide (DOPS) were compounded at different ratios, the melt blending method was applied to prepare EP composites and the flame retardant properties was measured to investigate the synergistic flame retardant law. The results demonstrate that the limiting oxygen index (LOI) is 27.7% and 30.6% when MSB or DOPS were added separately, and the vertical combustion (UL-94) grade is no rating and V-1, respectively. When the total mass fraction of flame retardant is 10% and the mass fraction of DOPS in the composite flame retardant MSB/DOPS is 60%, the LOI value of the composite EP/MSB/DOPS is 29.7%, reaching UL-94 V-0 level. Compared with pure EP, the peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR) are reduced to 378.56 kW/m² and 82.74 MJ/m², respectively, dense and expanded char layer is formed after combustion, and the char residue content rising to 22.94%. The flame retardant performance of EP/MSB/DOPS-60% is superior to EP/DOPS or EP/MSB. It is shown that there is a good synergic flame retardant effect between phosphaphenanthrene and triazine flame retardant, which effectively improves the flame retardant performance of EP.

Keywords: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-sulfide; 2,4,6-tris-(4-hydroxyphenylimino) triazine; compound; epoxy resin; synergistic effect