

DOPO-PHBA 反应型阻燃剂的合成及其与 TGIC 复配体系对环氧树脂性能的影响

谭行¹, 廖庆玲^{*1, 2}, 曾黎明^{*1}, 徐任信¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 湖北理工学院 材料科学与工程学院, 黄石 435003)

摘要: 以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和对羟基苯甲醛(PHBA)为主要原料,合成了一种新型的反应型阻燃剂 DOPO-PHBA,利用 FTIR 和核磁共振谱(¹H-NMR、³¹P-NMR)对其分子结构和组成进行了分析表征。将 DOPO-PHBA 与异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)复配用于制备 DOPO-PHBA-TGIC/环氧树脂(EP)复合材料,通过极限氧指数(LOI)、动态热机械测试(DMA)和 TGA 分别对 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的阻燃性能和热性能进行了研究。结果表明:成功制备了 DOPO-PHBA,且 DOPO-PHBA-TGIC 复配型阻燃剂能显著改善 EP 的阻燃性能,当体系磷元素的质量分数为 0.6wt%时,氧指数(LOI)由 24%提高至 32.5%;此外不同磷含量的 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的玻璃化转变温度(*T_g*)均保持在 200℃以上并且在 800℃时的残炭量不断提高,其初始分解温度和最大热失重速率均有所下降;燃烧后残炭的红外分析表明,该体系满足凝聚相阻燃机制,且 DOPO-PHBA-TGIC 的加入不会削弱 EP 的力学性能。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO);异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC);阻燃剂;热性能;环氧树脂;凝聚相阻燃机制

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)03-0485-08

Synthesis of DOPO-PHBA reactive flame retardant and its effect on properties of epoxy resin with TGIC

TAN Xing¹, LIAO Qingling^{*1, 2}, ZENG Liming^{*1}, XU Renxin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

Abstract: A novel reactive flame retardant (DOPO-PHBA) was synthesized by the reaction between 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphine-10-oxide (DOPO) and p-hydroxybenzaldehyde (PHBA). Its structure and composition were characterized by FTIR and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR and ³¹P-NMR). DOPO-PHBA was compounded with triglycidyl isocyanurate (TGIC) to prepare DOPO-PHBA-TGIC/epoxy resin (EP) composites. The flame retardancy and thermal properties of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites were respectively investigated by limiting oxygen index (LOI), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis. Results indicate that DOPO-PHBA is successfully synthesized. The addition of DOPO-PHBA-TGIC can significantly enhance the flame retardancy of EP resin, while the mass fraction of phosphorus is 0.6wt%, LOI value increases from 24% to 32.5%. Additionally, the glass transition temperature (*T_g*) of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites with different phosphorus mass fractions are maintained at 200℃ or higher, and the residues at 800℃ under nitrogen atmosphere are increased. But the initial degradation temperatures and maximum decomposition rates of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites are decreased. FTIR analysis of char residues reveal that this flame retardant system satisfies

收稿日期: 2017-03-24; 录用日期: 2017-05-09; 网络出版日期: 2017-06-01 16:03

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.006>

基金项目: 国家自然科学基金(51373129)

通讯作者: 曾黎明, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: lmzeng@whut.edu.cn

廖庆玲, 博士, 研究方向为功能复合材料的制备与应用 E-mail: linlingliao@163.com

引用格式: 谭行, 廖庆玲, 曾黎明, 等. DOPO-PHBA 反应型阻燃剂的合成及其与 TGIC 复配体系对环氧树脂性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 485-492.

TAN Xing, LIAO Qingling, ZENG Liming, et al. Synthesis of DOPO-PHBA reactive flame retardant and its effect on properties of epoxy resin with TGIC[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 485-492 (in Chinese).

condensed phase flame retardant mechanism, and the incorporation of DOPO-PHBA-TGIC does not impair the physical property of EP resin.

Keywords: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphine-10-oxide(DOPO); triglycidyl isocyanurate(TGIC); flame retardant; thermal property; epoxy resin; condensed phase flame retardant mechanism.

环氧树脂(EP)由于其力学性能高、粘接性能优异、固化收缩率小、稳定性好、电性能优异等特点,被广泛应用于国防和日常生活的诸多领域^[1]。但是 EP 易燃及受热熔融滴落的火灾危险特性使其在日益严格的阻燃法规下的应用受到限制,因此开展 EP 阻燃改性技术成为拓宽其应用领域的重要途径^[2]。

有机磷系阻燃剂具有高效、低毒、无污染、低烟^[3]等优点,受到了越来越多的关注,人们围绕有机磷系阻燃剂进行了大量的研究工作,并且取得了一定的成果^[4-9]。最近几年,活性阻燃剂中间体 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)由于结构中活泼的 P—H 键,使其与羰基化合物^[10-11]、碳碳双键^[12-14]、亚胺键^[15-16]等缺电子化合物具有较高的反应活性,受到了国内外研究者的广泛关注。但是活性 DOPO 及其衍生物改性 EP 存在一些问题:DOPO 结构中的 P—H 键与环氧基团的反应活性不高,反应条件苛刻,需要加热至 200℃ 甚至 270℃ 才会发生反应^[17];DOPO 衍生物与 EP 的反应一般是利用衍生物结构中活性更高的基团与环氧基团开环加成,这样会降低 EP 固化体系的交联密度,导致最终材料的热性能显著下降^[18-19]。异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)作为一种含三嗪环结构的三官能团环氧树脂,固化产物具有优良的耐热性和热稳定性,但是其加工性能差,价格昂贵,这也极大的限制了其工业使用价值。

本文合成了一种新型的 DOPO 基环氧树脂反应型阻燃剂,并将其与异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)复配,用于制备新型磷氮协同阻燃体系,旨在研制一种阻燃性能和热性能兼优的环氧树脂固化体系。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),工业级,含量 $\geq 98\%$,惠州盛世达科技有限公司,使用前用乙酸乙酯与石油醚(质量比为 1:1)混合溶液洗涤三次,烘干备用;双酚 A 型环氧树脂(DGEBA),工业级,型号:CYD-127,环氧当量

(EEW): 188 g/eq,岳阳巴陵华兴石化有限公司;对羟基苯甲醛(PHBA),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC),工业级,扬州三利得化工有限公司;三苯基磷(TPP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4,4-二氨基二苯砷(DDS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;石油醚,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙二醇甲醚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 性能测试

采用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪进行产物红外测试,采用溴化钾压片法,测试波数范围在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;采用 Bruker AV400 NMR 谱仪测试产物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{31}\text{P-NMR}$,频率为 400 MHz,溶剂为氘代二甲亚砷(DMSO-d_6);采用 Perkin-Elmer DSC4000 型差示扫描量热仪进行反应活性分析,样品质量为 10 mg 左右, N_2 气氛, N_2 流量为 19.8 mL/min ,升温速率为 10°C/min ,测试温度为 $50 \sim 300^\circ\text{C}$;采用 NETZSCH STA449F3 热失重分析仪(美国 TA 公司)进行热失重测试(TGA),样品质量为 5 mg 左右, N_2 气氛,升温速率为 10°C/min ,测试温度为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$;采用 JF-3 型氧指数仪(南京市江宁区分析仪器厂),按照标准 GB/T 8924—2005^[20]进行极限氧指数(LOI)测试,试样尺寸为 $100 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$;采用 Perkin Elmer Diamond 型动态热机械分析仪进行固化产物玻璃转变温度测试,三点弯曲模式,频率为 1 Hz,温度范围为 $30 \sim 300^\circ\text{C}$,升温速率为 10°C/min ;采用 RGM-30A 型万能材料试验机(深圳格瑞尔仪器有限公司),按照标准 GB/T 2570—1995^[21]进行浇铸体弯曲性能测试;采用 AD3025 型雕刻机(安徽同兴科技有限公司)辅助试样制备。

1.3 样品制备

1.3.1 DOPO-PHBA 的合成

在带有回流冷凝管和机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中,加入 DOPO(21.6 g, 0.1 mol), PHBA(12.2 g, 0.1 mol)和 100 mL 乙二醇甲醚,并持续通入 N_2 保护,先升温至 90°C 保温 30 min,待颗粒

全部溶解之后升温至 140℃ 反应 4 h, 随着反应进行白色颗粒状物质缓慢从溶剂析出, 反应结束之后减压抽滤得到固体粗产物, 用乙酸乙酯与石油醚的混合溶剂(二者质量比为 1 : 1)洗涤 3 次, 然后在 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h, 得到最终产物白色粉末 DOPO-PHBA, 产率为 85.6%, DOPO-PHBA 合成路线如图 1 所示。

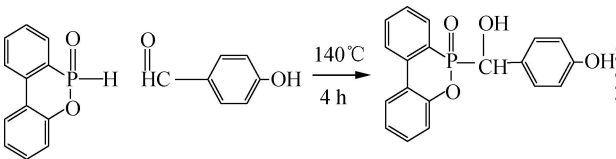


图 1 DOPO-PHBA 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of DOPO-PHBA

表 1 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料配方
Table 1 Formula of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites

Sample	EP/g	DOPO-PHBA/g	TGIC/g	DDS/g	Mass fraction of phosphorus/%	Mass fraction of nitrogen/%
Pure EP	100	0	0	36.0	0	2.80
DOPO-PHBA-1	100	3.38	2.97	34.2	0.22	3.05
DOPO-PHBA-2	100	6.76	5.94	35.5	0.42	3.27
DOPO-PHBA-3	100	10.14	8.91	36.7	0.60	3.47
DOPO-PHBA-4	100	13.52	11.88	37.9	0.76	3.66

Notes: DOPO—9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphine-10-oxide; PHBA—p-hydroxybenzaldehyde; TGIC—Triglycidyl isocyanurate.

1.3.2 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的制备
首先将 EP、TGIC、DOPO-PHBA 在 150℃ 混合, 其中 DOPO-PHBA 和 TGIC 按照等摩尔比加入, 然后加入催化剂 TPP(按照与 EP 质量比为 0.4wt% 添加), 待混合物预聚形成均一溶液后, 降温至 125℃, 加入一定化学计量的固化剂 DDS(DDS 和 DOPO-PHBA 的活泼氢当量之和与环氧基团的当量之和相等), 待 DDS 完全溶解之后, 将混合物在真空脱泡机中脱泡 5 min, 然后倒入预热的模具中, 按照 160℃/2 h+180℃/4 h 的固化制度固化。环氧树脂固化体系的配比如表 1 所示。DOPO-PHBA 与 EP 和 TGIC 之间的反应机制如图 2 所示。

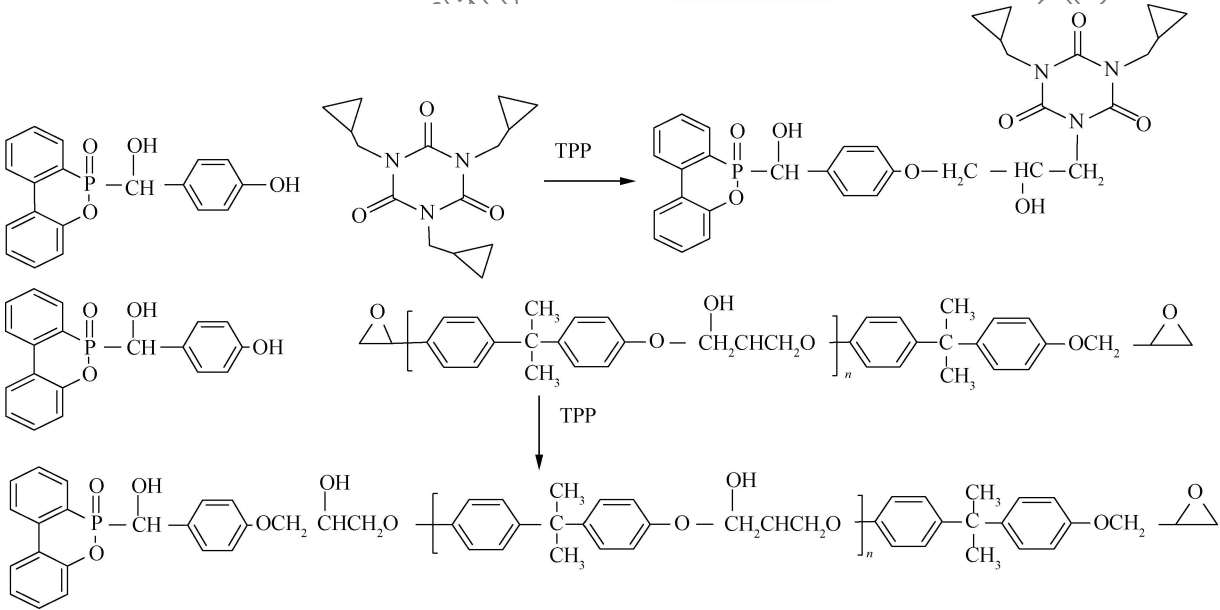


图 2 DOPO-PHBA 与 EP 和 TGIC 之间的反应机制
Fig. 2 Reaction mechanism between DOPO-PHBA and TGIC/EP

2 结果与讨论

2.1 DOPO 与 PHBA 的反应活性

图 3 为 DOPO 与 PHBA 混合粉末的 DSC 曲

线。可以看出, 60℃ 和 120℃ 的两个吸热峰分别对应 PHBA 和 DOPO 的融化吸热峰, 当 DOPO 融化后, 曲线立即下降, 在 140℃ 处形成一个明显的放

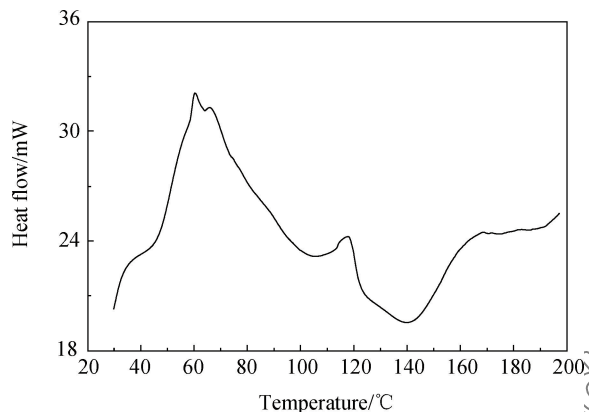


图3 DOPO与PHBA的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve of DOPO and PHBA

热峰, 对应 DOPO 与 PHBA 的反应放热峰, 这说明在 DOPO 融化之后会与 PHBA 发生反应, 主要归因于 DOPO 中活泼的 P—H 键与 PHBA 中羰基发生加成反应。

2.2 DOPO-PHBA 的结构表征

图4为DOPO、PHBA以及DOPO-PHBA的FTIR图谱。可以看出, 在DOPO-PHBA中有如下特征吸收峰: $3\,221\text{ cm}^{-1}$ 处为酚羟基的伸缩峰; $3\,061\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,021\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上C—H键的伸缩振动峰; $1\,273\text{ cm}^{-1}$ 处为O=P键的特征振动峰; 934 cm^{-1} 处为P—O—Ph的伸缩振动吸收峰, 758 cm^{-1} 处为P—C键的特征峰。这些特征峰说明DOPO-PHBA分子结构中存在DOPO基团和酚羟基。同时PHBA中 $1\,780\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,670\text{ cm}^{-1}$ 处羰基的伸缩振动峰以及DOPO结构中 $2\,437\text{ cm}^{-1}$ 处的P—H键均消失了, 此外在 $3\,572\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,115\text{ cm}^{-1}$ 分别出现醇羟基的伸缩振动峰和仲醇的弯曲振动峰, 表明DOPO的P—H键与PHBA中的羰基发生加成反应。

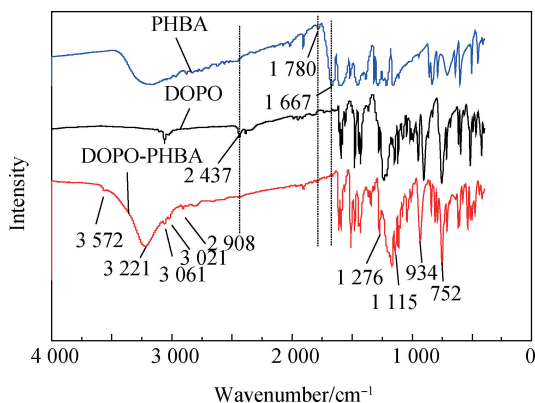


图4 DOPO、DOPO-PHBA以及PHBA的红外图谱

Fig. 4 FTIR spectra of DOPO, DOPO-PHBA and PHBA

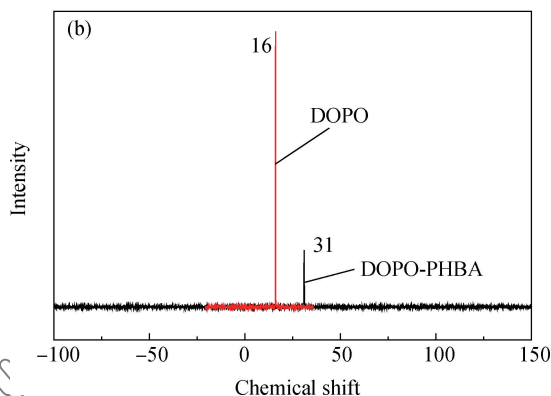
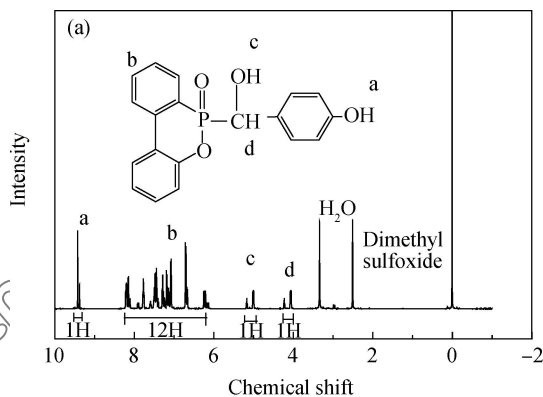
图5 DOPO-PHBA的 ^1H -NMR(a)和 ^{31}P -NMR(b)图谱Fig. 5 ^1H -NMR(a) and ^{31}P -NMR(b) spectra of DOPO-PHBA

图5(a)为DOPO-PHBA的 ^1H -NMR图谱。可以看出, 化学位移在 $9.5\sim 9.8$ 处为酚羟基; 化学位移在 $6.0\sim 8.3$ 处为苯环上的氢(Ar—H), 化学位移在 $4.0\sim 4.2$ 处为次甲基氢(CH), 化学位移在 $5.0\sim 5.2$ 处为仲醇上的活泼氢; 0处为内标四甲基硅烷溶液。上述化学位移处的积分面积比为 $0.09:1.09:0.09:0.09$, 大约为 $1:12:1:1$, 与理论值一致。

图5(b)为DOPO与DOPO-PHBA的 ^{31}P -NMR图谱。可以看出, DOPO中磷原子的化学位移在16与DOPO-PHBA中磷原子的化学位移31不同, 说明有新的磷化合物生成了, 且结构单一。

2.3 DOPO-PHBA的熔点及与EP的反应活性

图6为DOPO-PHBA粉末的DSC曲线。曲线仅仅在 225°C 出现一个吸热峰, 对应DOPO-PHBA的融化吸热峰, 且产物结构比较纯净, 无其他杂质存在。

图7为DOPO-PHBA粉末及DOPO与EP的DSC曲线。可以看出, DOPO-PHBA与EP反应的放热峰起始于 120°C , 峰值在 160°C ; 而DOPO与EP反应的放热峰起始于 220°C , 峰值在 270°C ,

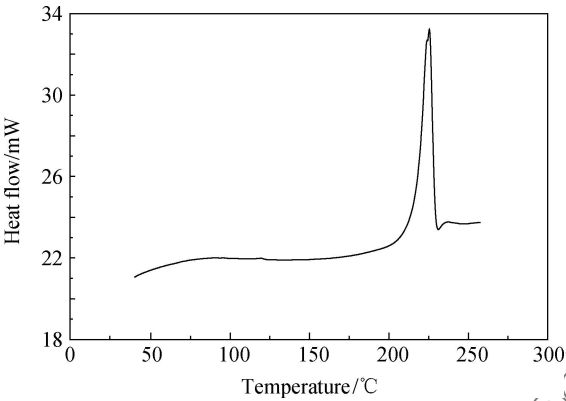


图 6 DOPO-PHBA 粉末的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curve of DOPO-PHBA powder

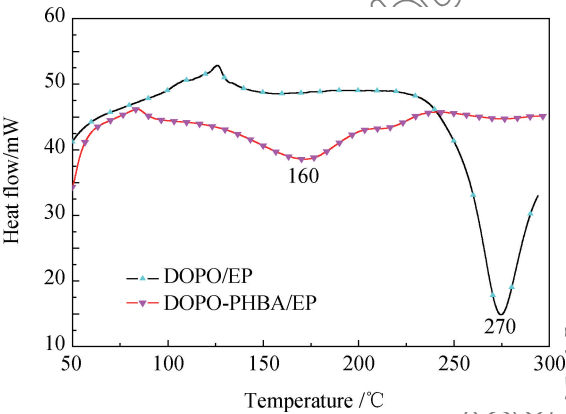


图 7 DOPO/环氧树脂和 DOPO-PHBA/环氧树脂的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of DOPO/epoxy resin and DOPO-PHBA/epoxy resin

这与文献[17]的报道基本一致,说明在 TPP 的催化作用下,DOPO-PHBA 与环氧基团有更高应活性,其反应温度下降了 100℃。更利于工业使用。

2.4 DOPO-PHBA/EP 耐热性能

图 8 为不同磷含量的 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的损耗因子随温度的变化曲线,不同组分的玻璃化转变温度(T_g)值汇总于表 2 中。可以看出,随着 DOPO-PHBA 和 TGIC 含量的增加,固化体系的 T_g 先增大后减小,但是均在 200℃以上,优于纯环氧体系。这是因为 TGIC 是一种多官能团环氧树脂,且其分子中含有刚性的三嗪环结构,同时 DOPO-PHBA 中也存在很多刚性的苯环,大体积的 DOPO 基团存在旋转势垒,增加了分子链段运动的阻力,所以 T_g 均有所提高,但是由于 DOPO-PHBA 中活性的酚羟基与环氧基团发生封端反应,降低了体系的交联密度,这两种效应对 T_g 的影响是相互竞争的,使最终 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复

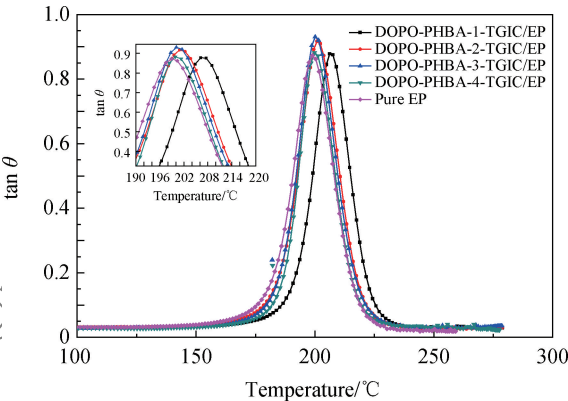


图 8 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料损耗因子随温度的变化曲线
Fig. 8 Loss factor curves of cured DOPO-PHBA-TGIC/EP composites varying with temperature

合材料的 T_g 先增大后减小。

2.5 DOPO-PHBA/EP 热稳定性能

图 9 和图 10 分别为不同组成的 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料在 N_2 氛围下的 TG 和 DTG 曲线,相应的热分解特征数据列于表 2 中。

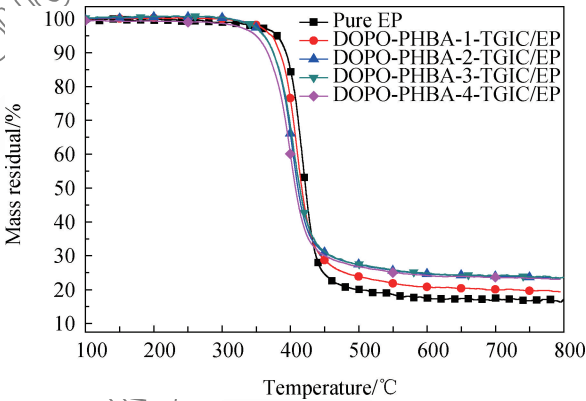


图 9 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料在 N_2 气氛下的 TG 曲线
Fig. 9 TG curves of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites under

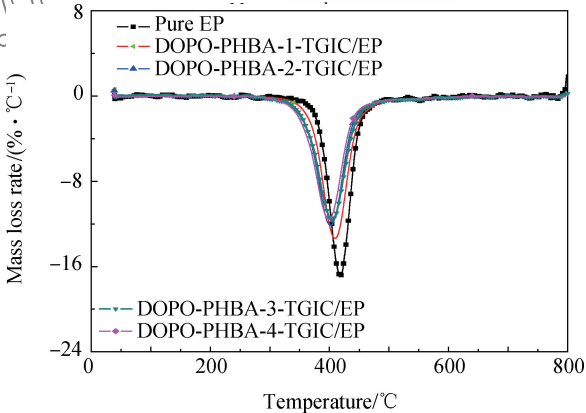


图 10 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料在 N_2 气氛下的 DTG 曲线
Fig. 10 DTG curves of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites under N_2 atmosphere

表 2 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的热性能、氧指数数据

Table 2 Thermal and flame-retardant data for DOPO-PHBA-TGIC/EP composites

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\text{wt}\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$(\text{dw}/\text{dt})_{\text{max}}/(\%/^\circ\text{C}^{-1})$	Char yields at $800^\circ\text{C}/\%$	LOI/ $\%$
Pure EP	199	380	418	-16.9	17.05	24.2
DOPO-PHBA-1	207	375	410	-13.5	19.39	29.7
DOPO-PHBA-2	202	365	403	-12.2	23.33	31.3
DOPO-PHBA-3	200	361	403	-11.6	23.62	32.5
DOPO-PHBA-4	200	350	400	-11.6	23.13	33.0

Notes: $T_{5\text{wt}\%}$ —Initial degradation temperature; T_{max} —Temperature at the maximum decomposition rate; Char yield—Residuary mass fraction of sample; $(\text{dw}/\text{dt})_{\text{max}}$ —Maximum mass loss rate.

在 N_2 氛围下，所有样品均只有一个热分解阶段，随着 DOPO-PHBA 和 TGIC 含量的增加，其初始分解温度 ($T_{5\text{wt}\%}$) 分别减少 5°C 、 15°C 、 19°C 和 30°C ，但是均保持在 350°C 以上。而最大热失重速率对应的温度 (T_{max}) 也均大于 400°C ，且相差不大，但是最大热失重速率下降很明显，最大降低了 31.2% 。这表明 DOPO-PHBA 与 TGIC 具有协同阻燃效果，其生成的炭层能够很好的减缓 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的降解速率。DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料在 800°C 下的残炭率均有所提高，最高提升 7% ，说明 DOPO-PHBA 与 TGIC 在受热分解过程会提前分解，且分解产物能催化树脂基体成炭。可以推断，在体系受热时，DOPO-PHBA 中键能较低的 $\text{P}-\text{C}$ 键会首先分解，产生含磷化合物，催化 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料在受热时提前炭化，导致最终的残炭率不断升高。

2.6 DOPO-PHBA/EP 阻燃性能

表 2 为 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的极限氧指数 (LOI) 的测试结果。可以很清楚的看出，随着复配剂含量的增大，DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的氧指数值不断提高，当磷元素的质量分数为 $0.6\text{wt}\%$ 时，体系 LOI 值即出现大幅度提高，由 24% 增加至 32.5% ，说明该磷氮复配阻燃剂具备很好的阻燃效率；当继续升高磷含量时，氧指数变化幅度放缓，但是均大于 30% 。说明最终 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料具有优良的阻燃性能。

2.7 DOPO-PHBA/EP 残炭结构

图 11 为 LOI 测试之后 DOPO-PHBA-2-TGIC/EP 与纯树脂固化产物残炭的红外光谱对照图。可以看出，两组份炭层在 1605 cm^{-1} 均出现芳稠环的骨架振动峰，但是 DOPO-PHBA-2 的燃烧炭层在 1265 cm^{-1} 和 753 cm^{-1} 分别出现 $\text{O}=\text{P}$ 和 $\text{P}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰，表明 DOPO-PHBA-TGIC 复配阻燃剂热分解后产生含磷的化合物，催化基体脱水成

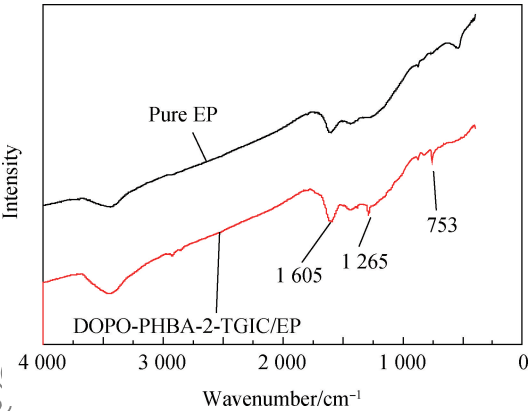


图 11 LOI 测试后的残炭红外光谱图
Fig. 11 FTIR spectra of char yield after LOI test

炭，起到凝聚相阻燃的作用。

2.8 DOPO-PHBA/EP 力学性能

图 12 为不同磷含量 DOPO-PHBA-TGIC/EP 试样的弯曲强度随磷含量的变化曲线，各组试样弯曲强度的测试结果与测试偏差汇总于表 3 中 (每组取 5 根有效试样，最终弯曲强度结果选取平均值)。可以看出，各组分弯曲强度测试结果的离散系数都比较小，说明测试误差较小。当体系中磷元素的质量分数为 $0.42\text{wt}\%$ 时，DOPO-PHBA-TGIC/EP 复

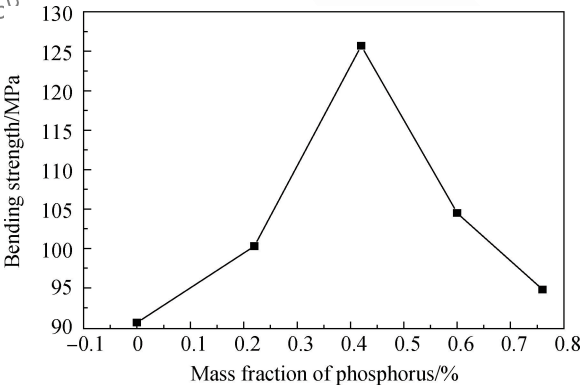


图 12 磷含量对 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料弯曲强度的影响
Fig. 12 Effect of mass fraction of phosphorus on bending strength of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites

表 3 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料弯曲强度测试结果与偏差

Table 3 Bending strength values and deviations of DOPO-PHBA-TGIC/EP composites

Sample	Bending strength/MPa					Mean/MPa	Standard deviation S	Discrete coefficient C
	1	2	3	4	5			
Pure EP	87.2	95.4	92.2	86.5	91.7	90.6	3.7	0.041
DOPO-PHBA-1	99.2	98.7	97.5	105.4	100.7	100.3	6.2	0.062
DOPO-PHBA-2	120.8	125.2	129.3	118.5	134.7	125.7	13.0	0.104
DOPO-PHBA-3	98.6	103.9	109.2	97.5	113.3	104.5	13.6	0.130
DOPO-PHBA-4	91.4	95.6	97.5	92.7	96.8	94.8	5.3	0.056

合材料的弯曲强度最大为 125.7 MPa, 较纯环氧树脂固化产物提高了 38.7%。

弯曲强度最大为 125.7 MPa, 较纯环氧树脂体系提高了 38.7%。

从图 12 中可以看出, 随着磷元素质量分数的增加, 试样的弯曲强度先增大后减小, 且不同磷含量 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的弯曲强度均大于纯环氧树脂固化物, 这是由于 DOPO 基团和 TGIC 中三嗪环等刚性基团的存在导致体系的弯曲强度有所提高, 但是随着 DOPO-PHBA 的含量增大, 其消耗的环氧基团不断增加, 导致最终 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的交联密度不断降低, 二者之间的竞争效应使最终强度呈现先增后减的趋势。

3 结 论

(1) FTIR、¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 分析表明成功合成了一种新 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)基活性阻燃剂 DOPO-羟基苯甲醛(PHBA), 熔点为 225℃。

(2) 在三苯基磷的催化下, 将 DOPO-PHBA 引入环氧树脂(EP)基体中并与异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)复配制备 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料。当磷元素的质量分数为 0.6wt%时, 体系氧指数即可达到 32.5%, 且不同组成的 DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的玻璃化转变温度均维持在 200℃以上; 与传统 DOPO 型阻燃环氧树脂体系相比, DOPO-PHBA-TGIC 协同阻燃环氧树脂体系具备更高的初始分解温度($T_{5wt\%}$), 且均大于 350℃, 最大热失重速率对应的温度(T_{max})均大于 400℃, 这有利于扩大该阻燃剂体系的应用范围。

(3) DOPO-PHBA-TGIC 复配阻燃剂满足聚相阻燃机理, 在受热时 DOPO-PHBA 提前分解, 催化树脂基体成炭, 隔绝 O₂, 阻止火焰蔓延。

(4) DOPO-PHBA-TGIC 的加入不会削弱环氧树脂的力学性能, 当体系中磷元素的质量分数为 0.42wt%时, DOPO-PHBA-TGIC/EP 复合材料的

参考文献:

[1] 史婷, 郑亚萍, 李沛沛. 不同沉积物无溶剂纳米石墨烯流体/环氧树脂阻燃性能对比[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 31-39.

SHI T, ZHENG Y P, LI P P. Flame resistance of epoxy matrix filled with different solvent-free graphene nanofluids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 31-39 (in Chinese).

[2] 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 等. DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 101-107.

LU L G, CHEN Y H, ZHAO J, et al. Preparation of DOPOMPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 101-107 (in Chinese).

[3] ENESCU D, FRACHE A, LAVASELLI M, et al. Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system: Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(1): 297-305.

[4] 宋艳, 许亮, 李锦春, 等. 新型磷氮型阻燃剂的制备及其阻燃性聚氨酯泡沫塑料[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2461-2467.

SONG Y, XU L, LI J C, et al. Synthesis of novel flame retardant containing phosphorus and Nitrogen and its application in retardant polyurethane foam plastic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2461-2467 (in Chinese).

[5] 刘学清, 刘继廷, 蔡少君, 等. 甲基乙基次磷酸铝/环氧树脂阻燃复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 83-87.

LIU X Q, LIU J T, CAI S J, et al. Properties of aluminum methylethyl phosphinate/epoxy resin flame retardant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 83-87 (in Chinese).

[6] BISWAS B, KANDOLA B K. The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites

- [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(7): 1192-1204.
- [7] 宋健, 周文君, 陈友财, 等. 聚硼硅氧烷与有机磷酸酯阻燃剂复配协同阻燃聚碳酸酯[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(3): 65-71.
- SONG J, ZHOU W J, CHEN Y C, et al. Synergistic effect between polyborosiloxane and organophosphate flame retardants on polycarbonate[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3): 65-71 (in Chinese).
- [8] WU C S, YING L L, CHIU Y S. Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents[J]. *Polymer*, 2002, 43(15): 4277-4284.
- [9] XIN W, LEI S, XING W, et al. A effective flame retardant for epoxy resins based on poly(DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate)[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 125(3): 539-541.
- [10] WANG X, ZHANG Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(2): 385-395.
- [11] RWEL S P, CHENG C Y, LIOU G S, et al. Curing and pyrolysis of cresol novolac epoxy resins containing BABODPN[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(4): 478-486.
- [12] ZHANG H, XU M, LI B. Synthesis of a novel phosphorus-containing curing agent and its effects on the flame retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 27(7): 860-871.
- [13] CHEN X, GU A, LIANG G, et al. Novel low phosphorus-content bismaleimide resin system with outstanding flame retardancy and low dielectric loss[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2012, 97(5): 698-706.
- [14] WANG L, JIANG J, JIANG P, et al. Synthesis, characteristic of a novel flame retardant containing phosphorus, silicon and its application in ethylene vinyl-acetate copolymer (EVM) rubber[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(6): 891-902.
- [15] LIN C H, HWANG T Y, TASO Y R, et al. Phosphorus-containing epoxy curing agents via imine linkage[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2007, 208(24): 2628-2641.
- [16] SUN D, YAO Y. Synthesis of three novel phosphorus-containing flame retardants and their application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(10): 1720-1724.
- [17] ZHANG X H, LIU F, CHEN S, et al. Novel flame retardant thermosets from nitrogen-containing and phosphorus-containing epoxy resins cured with dicyandiamide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2391-2397.
- [18] XU W H, WIRASAPUTRA A, LIU S, et al. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 122: 44-51.
- [19] TIAN X, WANG Z, YU Q, et al. Synthesis and property of flame retardant epoxy resins modified with 2-(diphenylphosphinyl)-1,4-benzenediol[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(5): 868-873.
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料燃烧性能试验方法-氧指数法: GB/T 8924—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- China National Technology Committee of Standardization for Fiber Reinforced Plastic Products. Test method for flammability characteristic of fiber reinforced plastics-Oxygen index method: GB/T 8924—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).
- [21] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 树脂浇铸体弯曲性能试验方法: GB/T 2570—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- China National Technology Committee of Standardization for Fiber Reinforced Plastic Products. Test method for flexural properties of resin casting body: GB/T 2570—1995[S]. Beijing: China Standards Press, 1995 (in Chinese).