

呋喃基磷杂菲阻燃剂的合成及在阻燃环氧树脂中的应用

唐刚¹, 陶熠¹, 邓丹², 张冬欣³, 张诗华¹, 刘秀玉¹,
伍强¹, 沈海峰¹, 孙俊杰¹

(1. 安徽工业大学建筑工程学院, 马鞍山 243032; 2. 嘉兴学院高分子材料与工程系, 嘉兴 314001;
3. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 马鞍山 243002)

摘要 以5-羟甲基糠醛、糠胺、三氯氧磷和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料合成了一种呋喃基磷杂菲阻燃剂(Furan-2DOPO), 并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振波谱(¹H NMR 和 ³¹P NMR)对其结构进行了表征. 进一步利用Furan-2DOPO对环氧树脂进行阻燃改性, 得到一系列阻燃环氧固化物. 考察了Furan-2DOPO的用量对阻燃环氧固化物的力学性能、热稳定性以及阻燃性能的影响. 研究结果表明, 当Furan-2DOPO的添加量(质量分数)仅为5%时(磷质量分数为0.47%), 环氧固化物的氧指数达到31.0%, 且能够通过UL-94垂直燃烧V-0级测试. 与未改性环氧树脂相比, 添加2.5%和5% Furan-2DOPO的环氧固化物的最大热释放速率分别下降了31%和35%. 此外, 2种添加Furan-2DOPO的环氧固化物的拉伸强度均比未改性环氧树脂提升了约28%. 炭层分析结果表明, Furan-2DOPO具有良好的催化成炭性能, 有利于减少燃烧过程中可燃性气体的逸出, 从而提升阻燃性能.

关键词 环氧树脂; 呋喃基磷杂菲; 阻燃剂; 热降解

中图分类号 O633 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230494

Synthesis of Furan-based Phosphaphenanthrene Flame Retardant and Its Application in Anti-flammable Epoxy Thermosets

TANG Gang¹, TAO Yi¹, DENG Dan², ZHANG Dongxin³, ZHANG Shihua¹,
LIU Xiuyu^{1*}, WU Qiang¹, SHEN Haifeng¹, SUN Junjie¹

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China;
2. Department of Polymer Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;
3. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry,
Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract A novel bio-based flame retardant (Furan-2DOPO) was synthesized from 5-hydroxymethylfurfural, furfuralamine, phosphorus oxychloride and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). Its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, proton- and phosphorus-nuclear magnetic resonance spectroscopy. A series of cured flame retarded epoxy products was obtained by modification of epoxy resin with Furan-2DOPO. The effects of the loading of Furan-2DOPO on the mechanical properties, thermal stability and flame retardant properties of the cured epoxy products were investigated. The results showed that when the addition

收稿日期: 2023-12-04. 网络首发日期: 2024-03-05.

联系人简介: 刘秀玉, 女, 博士, 副教授, 主要从事阻燃聚合物复合材料和有机建筑保温材料方面的研究. E-mail: cristalliu@163.com
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51403004)、安徽省自然科学基金(批准号: 2108085ME178, 2008085ME176)和安徽省科技重大专项(批准号: 202203a06020003)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51403004), the Natural Science Fund of Anhui Province, China (Nos.2108085ME178, 2008085ME176) and the Major Project of Science and Technology in Anhui Province of China(No.202203a06020003).

amount of Furan-2DOPO was only 5% (mass fraction, phosphorus mass fraction was 0.47%), the oxygen index of the cured epoxy product reached 31.0%, and can pass the UL-94 V-0 test; compared with the unmodified epoxy resin, the peak heat release rate of the cured epoxy products containing 2.5% (mass fraction) and 5% (mass fraction) Furan-2DOPO was decreased by 31% and 35%, respectively. In addition, the tensile strength of the cured epoxy products containing 2.5% and 5% Furan-2DOPO was about 28% higher than that of the unmodified epoxy resin, respectively. The results of char analysis indicated that Furan-2DOPO possessed excellent catalytic charring performance, which was conducive to reducing the escape of combustible gases during combustion, so as to improve the flame retardant performance.

Keywords Epoxy resin; Furan-based phosphaphenanthrene; Flame retardant; Thermal decomposition

作为典型的热固性聚合物材料,环氧树脂(EP)因其良好的附着力、机械性能、化学稳定性、低收缩率和易于加工特性而成为应用最广泛的基体树脂之一^[1-5]。虽然环氧树脂广泛应用于先进的树脂基复合材料中,但作为传统的热固性树脂,它存在着易燃烧及炭层热稳定性差的缺点。这些缺点阻碍了EP的应用,尤其是在航空、交通运输、电子和电气等要求高阻燃性的领域。因此,提高EP的阻燃性能备受关注。

近几十年来,磷系阻燃剂因具有高效、低毒及环保等优点,在阻燃改性环氧树脂领域得到了国内外众多学者的广泛研究^[6-8]。磷系阻燃剂的阻燃机理与磷原子的化学环境密切相关。据报道,低氧化态磷原子以气相阻燃机理为主,而高氧化态磷原子则以凝聚相阻燃机理为主^[9,10]。目前,磷系阻燃剂的制备主要集中在含单一价态磷元素的化合物,阻燃效率有待提高。此外,绝大部分磷系阻燃剂来源于化石资源,造成大量的温室气体排放,不利于绿色可持续发展。因此,利用可再生的生物质材料代替传统化石基化合物合成阻燃剂,已成为阻燃聚合物技术领域的热点方向之一。Ma等^[11]以香草醛、糠胺和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,采用一锅法成功合成了一种生物基反应型阻燃剂(VFD)。当VFD质量分数为7.5%时,环氧树脂通过了UL-94垂直燃烧V-0级别测试,且极限氧指数(LOI)值达到34.5%。Qian等^[12]以生物基糠醛为原料,通过DOPO与糠醛衍生希夫碱的加成反应,成功地合成了含磷固化剂(FPD)。当FPD的添加量为5%(质量分数)时,环氧树脂的LOI值达到35.7%,并通过UL-94垂直燃烧V-0级别测试。本课题组^[13]通过呋喃衍生物与二苯基磷氧(DPO)的加成反应合成了一种生物基固化剂(DPO-FD)。添加7.5%(质量分数)的DPO-FD后,制备的环氧材料通过UL-94垂直燃烧V-0级别测试,且LOI达到32.0%。然而,目前关于生物基含磷反应型阻燃剂对环氧树脂机械性能影响的报道却很少。

本文采用糠胺和5-羟甲基糠醛等生物质原料制备了一种含有两种氧化态磷原子的生物基反应型阻燃剂,并将其用于阻燃改性环氧树脂,考察了阻燃环氧固化物的热稳定性、力学性能和阻燃性能,并探讨了相关的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

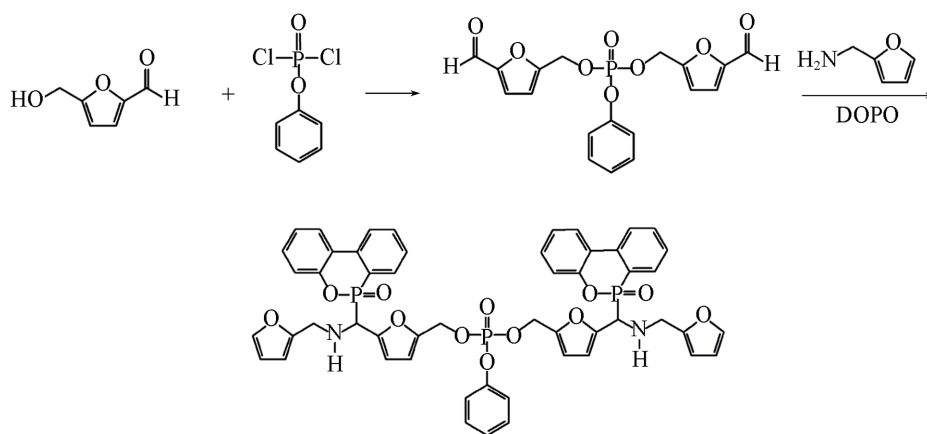
双酚A型环氧树脂(DGEBA,环氧值0.44 mol/100 g),南通星辰合成材料有限公司;5-羟甲基糠醛、三乙胺、二氯甲烷、二氯化磷酸苯酯、无水硫酸钠、糠胺、DOPO、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)和无水乙醇,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

AVANCE 400 MHz型液体超导核磁共振波谱仪(¹H NMR和³¹P NMR),瑞士Bruker公司,以氘代DMSO为溶剂;MAGNA-IR 750型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Nicolet公司,溴化钾压片法,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数16,扫描范围4000~400 cm⁻¹;Discovery Q850型动态热机械分析仪(DMA),美国TA公司,样品以5 °C/min的升温速率从30 °C加热至220 °C;Q5000型热重分析仪(TGA),美国TA公司,样品以20 °C/min的升温速率从50 °C加热至800 °C;CMT6104型微机控制电子万能试验机,美国MTS系统公司,拉伸速率2 mm/min;PX-01-005型极限氧指数仪(LOI),苏州菲尼克斯仪器有限公司,

样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm; PX-03-001 型水平垂直燃烧测定仪, 苏州菲尼克斯仪器有限公司, 样品尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm; CCT 型锥形量热仪, 莫帝斯燃烧技术(中国)有限公司, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 辐射热通量 50 kW/m²; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子公司, 加速电压 5 kV; InVia 型激光共焦拉曼光谱仪, 英国 Renishaw 公司.

1.2 呋喃基磷杂菲阻燃剂的合成

呋喃基磷杂菲阻燃剂的合成路线如 Scheme 1 所示. 首先, 在配备机械搅拌器和氮气入口的 500 mL 三颈圆底烧瓶中, 将 29.90 g(0.237 mol)5-羟甲基糠醛和 24.30 g(0.240 mol)三乙胺溶解在 100 mL 二氯甲烷中. 然后将 25.0 g(0.119 mol)二氯化磷酸苯酯溶解于 50 mL 二氯甲烷中, 在 0 °C 下于 1 h 内滴加至烧瓶中, 然后在 0 °C 下反应 3 h, 再于 50 °C 下继续反应 3 h. 反应完成后, 过滤除去沉淀物, 将滤液倒入分离漏斗并用去离子水冲洗数次. 然后, 分离有机层并用无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发器在真空下除去溶剂, 获得中间体, 并在 60 °C 下干燥 24 h 备用.



Scheme 1 Synthetic route of Furan-2DOPO

将 14.3 g(0.0367 mol)中间体、7.12 g(0.0733 mol)糠胺和 100 mL 无水乙醇加入 250 mL 三颈圆底烧瓶中(配备冷凝器、搅拌器和氮气入口), 在 71 °C 下搅拌 8 h. 随后, 加入 15.8 g(0.0733 mol)DOPO 并进一步搅拌 24 h. 反应完成后, 通过旋转蒸发器在真空下除去溶剂, 获得呋喃基磷杂菲(Furan-2DOPO), 并在 60 °C 下干燥 24 h 备用.

1.3 呋喃基磷杂菲阻燃环氧热固性树脂的制备

以 DGEBA 为环氧预聚体, DDM 为固化剂, Furan-2DOPO 为阻燃剂, 保持体系中环氧官能团与 N—H 的摩尔比为 1:1, Furan-2DOPO 的添加量(质量分数)分别为 2.5% 和 5.0%, 样品组成如表 1 所示. 将 Furan-2DOPO 与 DGEBA 于 100 °C 下搅拌均匀, 然后加入 DDM, 继续搅拌直至熔化, 真空脱气后倒入聚四氟乙烯模具中, 固化程序设定为: 100 °C, 2 h; 150 °C, 2 h; 180 °C, 1 h. 固化结束后, 将样品自然冷却至室温, 即得到呋喃基磷杂菲阻燃环氧热固性树脂.

Table 1 Formulations of the cured epoxy products

Sample	<i>m</i> (DGEBA)/g	<i>m</i> (DDM)/g	<i>m</i> (Furan-2DOPD)/g	<i>w</i> (Furan-2DOPD)(%)	<i>w</i> (P)(%)
EP	81.1	17.9	—	—	—
EP-2.5	80.3	17.2	2.5	2.5	0.24
EP-5.0	78.4	16.6	5.0	5.0	0.47

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 示出中间体和 Furan-2DOPO 的 FTIR 谱图. 谱线 *a* 中, 2920 cm⁻¹ 处的特征吸收峰归属于亚甲基

的伸缩振动; 2841 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于醛基上 C—H 的伸缩振动; 1673 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动; 1522 和 1397 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于苯环骨架伸缩振动; 1192 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于呋喃环上 C—O—C 伸缩振动; 1280 和 1023 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归属于 P=O 和 P—O—C 键^[14]. 与中间体相比, Furan-2DOPO 的 FTIR 谱图在 3340 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 归属于 N—H 的伸缩振动, 在 1586 和 1438 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 分别归属于 DOPO 中的 P—Ph 和 P—C 键^[12]. 谱线 *b* 中未在 2841 cm^{-1} 处出现吸收峰, 表明醛基与糠胺和 DOPO 发生了加成反应.

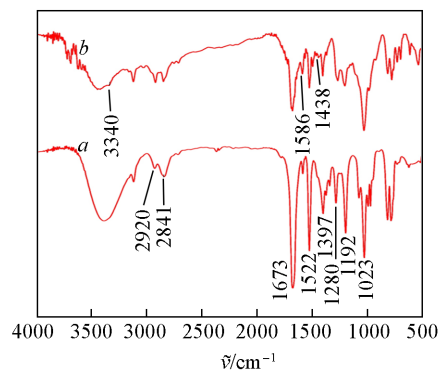


Fig. 1 FTIR spectra of intermediate(a) and Furan-2DOPO(b)

图 2(A) 示出了 Furan-2DOPO 的 ^1H NMR 谱图. δ 7.0~8.1 之间出现的多重特征峰归属于苯环和呋喃环上标记 1 处的质子; δ 6.3~6.5 之间出现的多重特征峰归属于呋喃环上的质子(2 和 3); δ 5.1 处出现的特征峰归属于亚甲基的质子(6); δ 4.1 处出现的多重特征峰归属于次甲基的质子(5); δ 3.7 处出现的特征峰归属于亚甲基的质子(4). 图 2(B) 为 Furan-2DOPO 的 ^{31}P NMR 谱图. δ -4.9 和 -19.2 处的特征峰分别归属于磷酸酯(a)和磷杂菲基团(b)中的磷原子. 图 2 中并未观察到杂质峰, 表明成功合成了高纯度的 Furan-2DOPO.

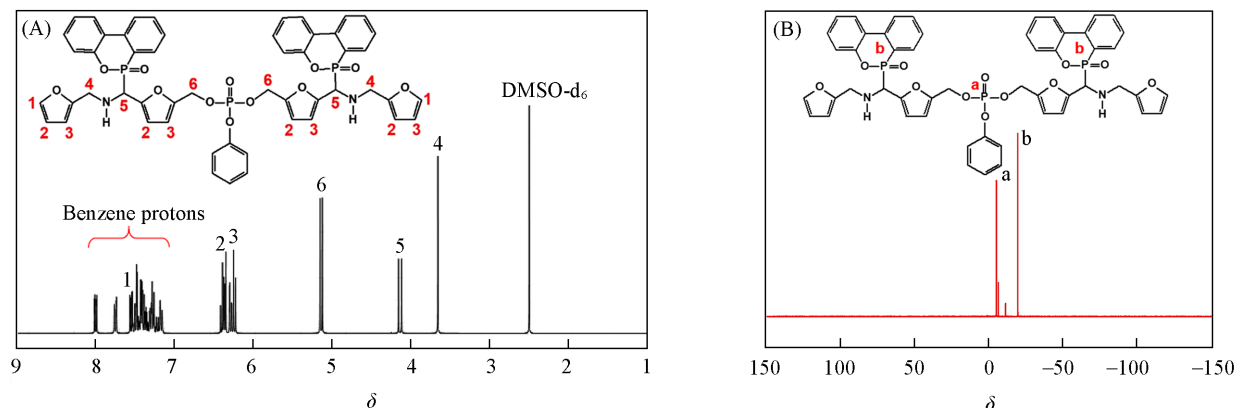


Fig. 2 ^1H NMR(A) and ^{31}P NMR(B) spectra of Furan-2DOPO

2.2 力学性能

图 3 示出阻燃改性前后环氧树脂样品的应力-应变曲线. 未改性环氧树脂的断裂强度为 54.4 MPa, 断裂伸长率为 5%, 表明其脆性较大. 阻燃改性后, EP-2.5 和 EP-5.0 的断裂强度分别为 69.0 和 69.4 MPa, 比未改性环氧树脂提升了约 28%. 阻燃改性后拉伸强度的提升与 Furan-2DOPO 的多芳环结构密切相关. Furan-2DOPO 经过混合和共固化反应后均匀分布在环氧基体内, 多芳环分子结构的刚性能够提高环氧热固性材料的力学性能^[15]. 这是由于 Furan-2DOPO 分子中含有亚氨基结构, 能够与环氧预聚体发生反应, 从而提升交联密度. 此外, EP-2.5 和 EP-5.0 的断裂伸长率与未改性环氧树脂相差不大, 表明阻燃改性后的环

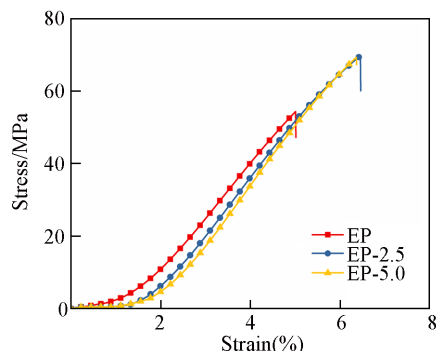


Fig. 3 Tensile stress-strain curves of the untreated and flame retarded epoxy samples

氧树脂仍然具有较大的脆性. 目前文献报道有一些含磷阻燃剂导致环氧树脂的拉伸强度下降^[16-18], 而 Furan-2DOPO 阻燃环氧树脂表现出增强的力学强度, 在环氧复合结构材料领域具有良好的应用前景.

2.3 热机械性能

采用动态力学分析研究了 Furan-2DOPO 对环氧树脂热机械性能的影响. 图 4 是材料的储能模量 (E' , MPa) 和 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线. 玻璃化转变温度 (T_g) 由最大 $\tan\delta$ 时的温度来确定. 未改性环氧树脂在 30 °C 时的 E' 为 1621.7 MPa, EP-2.5 和 EP-5.0 的 E' 分别增加到 2174.2 和 2230.7 MPa, 这是由于 Furan-2DOPO 的分子结构中含有丰富的芳香结构, 具有较高的刚性. 采用橡胶弹性模型计算交联密度 (ν_c , mol/m³)^[19]:

$$\nu_c = \frac{E'}{3RT}$$

式中: E' , R 和 T 分别表示 T_g+30 °C 时的储能模量 (MPa) 理想气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 和 T_g+30 °C 时的绝对温度 (K).

计算结果表明, 未改性环氧树脂、EP-2.5 和 EP-5.0 的 ν_c 分别为 1.49×10^3 , 1.44×10^3 和 1.25×10^3 mol/m³. Furan-2DOPO 的加入导致 ν_c 降低, 这一现象可从以下两个方面来解释: (1) Furan-2DOPO 的分子结构中仅含有二官能度的活性 N—H, 而 DDM 结构中则含有四官能度的活性 N—H, 因此, Furan-2DOPO 部分替代 DDM 参与固化反应导致 ν_c 降低; (2) Furan-2DOPO 的空间位阻可能阻碍固化反应中的扩散速率, 导致 ν_c 降低. 因此, EP-2.5 和 EP-5.0 的 T_g 分别从未改性 EP 的 166.6 °C 降低至 157.2 °C 和 153.7 °C.

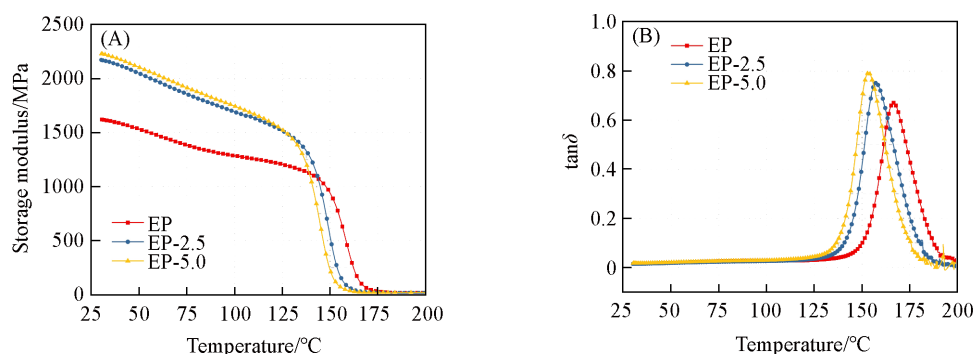


Fig. 4 Storage modulus(A) and $\tan\delta$ (B) versus temperature curves of the untreated and flame retarded epoxy

2.4 热稳定性

图 5 为环氧树脂样品在 N₂ 气和空气气氛下的热重分析和微分热重分析曲线. 从图 5(A) 可以看出, 环氧树脂样品在 N₂ 气气氛下表现出一个主要的质量损失阶段. 未改性环氧树脂在 360~470 °C 范围内质量迅速下降, 损失率达 80%, 对应于固化环氧树脂三维网络受热降解成一系列小分子挥发性产物. EP-2.5 和 EP-5.0 的主要质量损失发生在 320~460 °C 温度范围内, 损失率约 75%. 与未改性环氧树脂相比, Furan-2DOPO 的加入使环氧树脂的热分解过程提前, 这是由于含磷官能团先于环氧基体发生热分解造成的. 含磷降解产物 (如磷酸类化合物) 能够促进环氧基体发生脱水、环化和碳化, 因而提高了环氧树脂在高温下的成炭量. EP-2.5 和 EP-5.0 在 800 °C 时的残炭量分别达到 17.5% 和 19.0%, 明显高于未改性环氧树脂 (14.5%). 从图 5(B) 可以看出, EP-2.5 和 EP-5.0 的最大质量损失速率明显低于未改性环氧树脂, 说明阻燃改性环氧树脂在热解过程中形成的炭层能够有效抑制质量损失.

在空气气氛下, 环氧树脂样品表现出两个主要的质量损失阶段 [图 5(C) 和 (D)]. 第一个质量损失阶段对应于固化环氧树脂三维网络受热发生降解, 第二个质量损失阶段则对应于炭化物在氧气作用下进一步发生氧化降解. 与氮气气氛下类似, Furan-2DOPO 的加入使环氧树脂的起始热分解温度 ($T_{10\%}$) 提前, 但是提高了炭层在高温下的热稳定性, 失重 75% 时的温度 ($T_{75\%}$) 明显提升. 此外, 由于氧化作用,

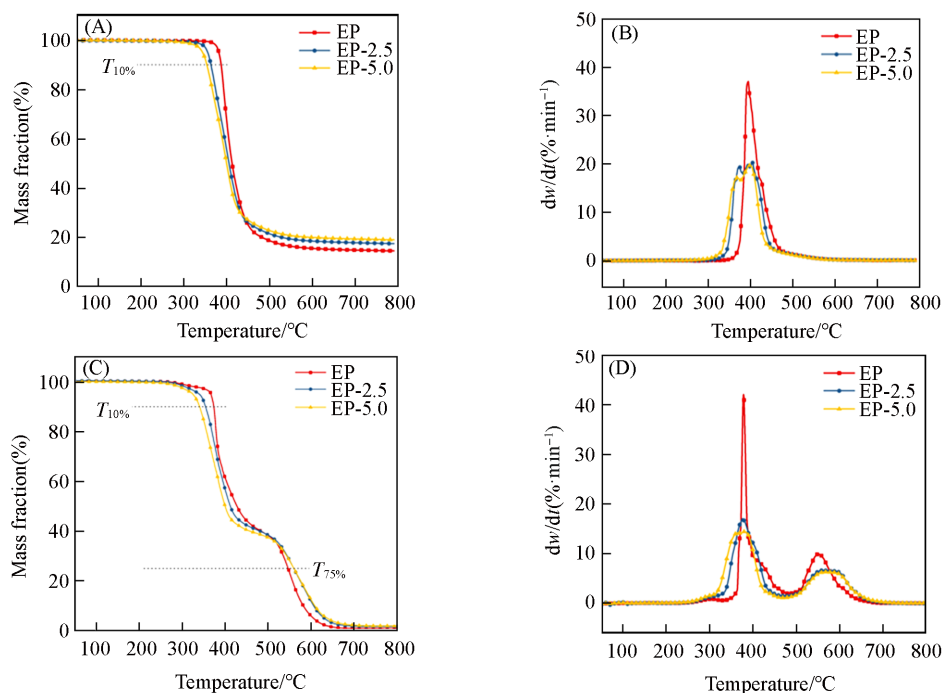


Fig. 5 TGA(A, C) and DTG(B, D) curves of the cured epoxy samples under nitrogen(A, B) and air(C, D) atmosphere

环氧树脂样品在空气气氛下的成炭量明显低于氮气气氛下的。以上结果表明Furan-2DOPO具有良好的催化成炭性能,有利于减少燃烧过程中可燃性气体的逸出,从而提升阻燃性能。

2.5 阻燃性能

通过氧指数(LOI)和UL-94垂直燃烧测试研究了环氧树脂样品的阻燃性能。未改性环氧树脂的LOI约为23.5%,在UL-94垂直燃烧测试中不能自熄,无任何阻燃等级。阻燃改性后,EP-2.5和EP-5.0的LOI提升至29.0%和31.0%,一般LOI>26%则认为是难燃材料^[20]。EP-2.5和EP-5.0在UL-94垂直燃烧测试中均能自熄,分别对应于UL-94 V-1和V-0等级。EP-5.0中的磷含量仅为0.47%(质量分数),表明Furan-2DOPO对环氧树脂具有较高的阻燃效率。

采用锥形量热仪进一步考察了环氧树脂样品的燃烧性能。图6(A)示出了阻燃改性前后环氧树脂样品的热释放速率(HRR)随时间变化的曲线。未改性环氧树脂的热释放速率曲线在50~200 s之间出现了一个主要的放热峰,最大热释放速率(PHRR)达到1324 kW/m²,对应于环氧树脂降解释放出大量的可燃性气体,引燃后释放热量;在200~350 s之间出现了一个次要的放热峰,这是由于环氧树脂燃烧过程中形成了一定的炭层,随着温度持续上升,炭层进一步氧化分解,不能继续阻止热释放速率,因此导致第二个放热峰的出现。随着Furan-2DOPO的添加,EP-2.5和EP-5.0的热释放速率峰明显变宽,表明环氧树脂样品的成炭性得到了提升^[21,22]。成炭性能的提升可减小环氧树脂样品燃烧过程中的热释放速率,因此,EP-2.5和EP-5.0的最大热释放速率明显低于未改性环氧树脂,分别下降了31%和35%。

图6(B)为阻燃改性前后环氧树脂样品的总放热量(THR)随时间变化的曲线。未改性环氧树脂的THR为135.7 MJ/m²,EP-2.5和EP-5.0的THR分别降至130.5和124.1 MJ/m²,表明Furan-2DOPO的添加对环氧树脂起到了明显的阻燃作用。

图6(C)是阻燃改性前后环氧树脂样品的烟释放总量(TSP)随时间变化的曲线。未改性环氧树脂的TSP为26.2 m²,EP-2.5和EP-5.0的TSP分别上升至34.5和38.8 m²,这是由于Furan-2DOPO的添加抑制了环氧树脂的燃烧过程,导致了不完全燃烧^[23]。

图6(D)是阻燃改性前后环氧树脂样品的质量随时间变化的曲线。可以看出,与未改性环氧树脂相比,EP-2.5和EP-5.0在整个燃烧过程中表现出较为缓慢的质量损失过程。未改性环氧树脂燃烧后几乎

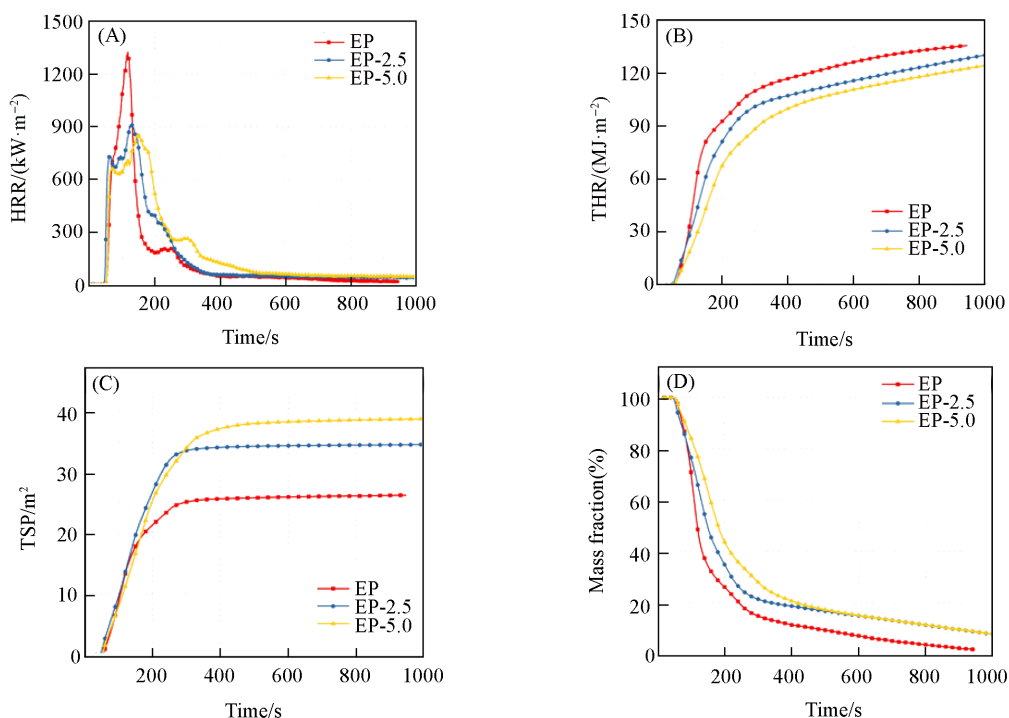


Fig. 6 Heat release rate(A), total heat release(B), total smoke production(C) and mass fraction(D) versus time plots of the untreated and flame retarded epoxy

没有残炭, 而EP-2.5和EP-5.0的残炭率达到7.8%, 说明Furan-2DOPO能够明显提升环氧树脂燃烧过程中的成炭能力。

表2给出了阻燃改性前后环氧树脂样品的平均有效燃烧热(Mean EHC)和燃烧增长速率(FIGRA)。通常, 平均有效燃烧热是衡量气相阻燃作用的定量指标^[24]。未改性环氧树脂的Mean EHC为36.13 MJ/kg, EP-2.5和EP-5.0的Mean EHC分别为36.00和35.48 MJ/kg, 两者非常接近, 说明Furan-2DOPO的阻燃机理主要发生在凝聚相。FIGRA是锥形量热仪测试得到的一个衍生指标, 是PHRR和到达PHRR的时间(t_{PHRR})的比值^[24,25]。未改性环氧树脂的FIGRA为19.8 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, EP-2.5和EP-5.0的FIGRA分别为10.6和8.7 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 比未改性环氧树脂分别下降了46%和56%, 表明Furan-2DOPO的添加能够明显提升环氧树脂的火安全性。

Table 2 Cone calorimeter data of the untreated and flame retarded epoxy

Sample	TTI/s	PHRR/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	THR/($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Mean EHC/($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	t_{PHRR}/s	FIGRA/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
EP	51	1324	135.7	36.13	67	19.8
EP-2.5	45	910	130.5	36.00	86	10.6
EP-5.0	46	856	124.1	35.48	98	8.7

2.6 阻燃机理分析

图7是锥形量热仪测试后的样品炭渣的数码照片和SEM照片。由图7(A)可见, 未改性环氧树脂燃烧殆尽, 底部的铝箔纸也在高温辐射下发生熔化。在扫描电子显微镜下, 炭渣呈现出破碎的形貌[图7(C)], 无法阻止可燃性热解气体的逸出。EP-2.5燃烧后形成了一定的膨胀型炭层[图7(D)和(E)], 其SEM照片显示炭层表面仍有一定的间隙和裂缝[图7(F)]。EP-5.0燃烧后形成了更加致密的膨胀型炭层[图7(G)和(H)], 其SEM照片显示炭层的表面为平整连续的形貌[图7(I)]。该炭层能够有效地阻隔可燃性降解产物向火焰区的运输以及热量对聚合物基体的热辐射, 从而延缓热释放速率。

利用拉曼光谱仪进一步分析了炭渣的化学结构。图8为阻燃改性前后环氧树脂样品残炭的拉曼光谱。所有样品的残炭显示出相似的拉曼光谱, 在1600和1360 cm^{-1} 处出现两个特征峰, 分别对应于碳的

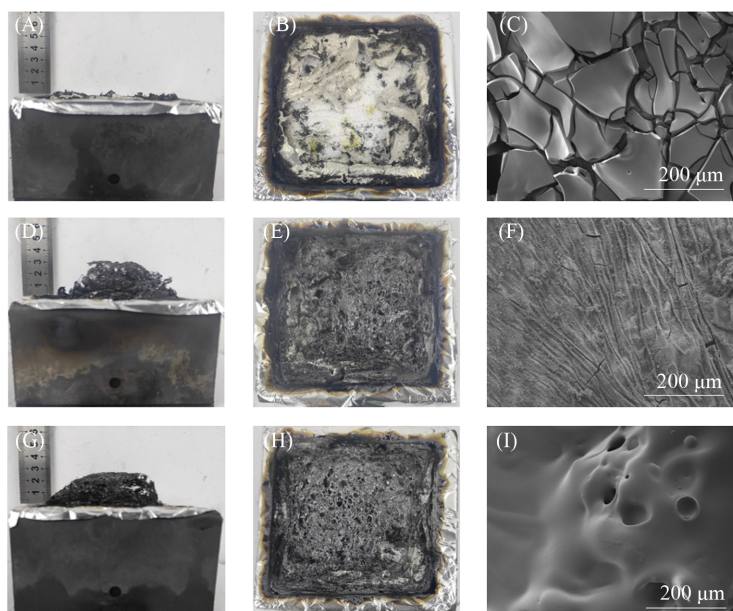


Fig. 7 Side-view(A, D, G) and top-view(B, E, H) photos and SEM images(C, F, I) of the char residues of EP(A—C), EP-2.5(D—F) and EP-5.0(G—I)

G带和D带。G带用来表征碳的 sp^2 键结构，D带则反映了碳的结晶结构紊乱程度。D带与G带强度之比(I_D/I_G)是衡量碳材料石墨化程度的定量指标^[26,27]。 I_D/I_G 值越高，石墨碳含量越低。EP样品残炭的 I_D/I_G 值为3.32，随着Furan-2DOPO添加量的增加，EP-2.5和EP-5.0样品残炭的 I_D/I_G 值逐渐降低(分别为3.16和2.83)，表明Furan-2DOPO的添加促进了有序的石墨化碳结构的形成，这有利于提高残炭的耐热性。

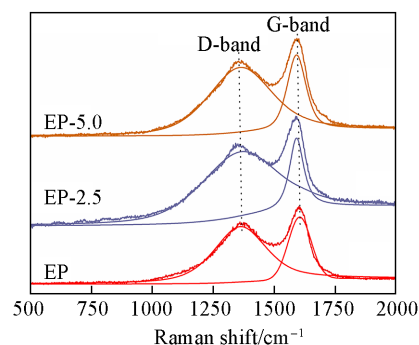


Fig. 8 Raman spectra of the char residues of the untreated and flame retarded epoxy

3 结 论

合成了一种新型呋喃基磷杂菲阻燃剂Furan-2DOPO并用于对环氧树脂的阻燃改性。测试结果表明，Furan-2DOPO对环氧树脂具有较高的阻燃效率，当磷含量仅为0.47%(质量分数)时，阻燃环氧树脂的氧指数达到31.0%，且能够通过UL-94 V-0等级测试。锥形量热仪测试结果表明，Furan-2DOPO的加入能够明显降低环氧树脂燃烧过程中的最大热释放速率、总放热量、燃烧增长速率等火灾危险性参数。阻燃机理分析表明，Furan-2DOPO能够在燃烧过程中促进环氧基体形成膨胀致密且耐氧化的炭层，该炭层能够有效地阻隔可燃性降解产物向火焰区的运输以及热量对聚合物基体的热辐射，从而提升阻燃性能。

参 考 文 献

- [1] Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H., Lv P., Jie G., *Polymer*, **2010**, 51(11), 2435—2445
- [2] Chen Y. J., Dong L. M., Ma H. Y., Qiao Y. F., Su Y. Y., Wang C. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(3), 937—945(陈雅君, 董璐铭, 马海云, 乔亚飞, 苏衍跃, 王春征. 高等学校化学学报, **2021**, 42(3), 937—945)
- [3] Jiang M. W., Li S., Li X. L., Yin C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(12), 2615—2622(江民文, 李胜, 李晓丽, 尹晨辉. 高等学校化学学报, **2019**, 40(12), 2615—2622)
- [4] Zang L., Wagner S., Ciesielski M., Müller P., Döring M., *Polym. Adv. Technol.*, **2011**, 22(7), 1182—1191
- [5] Greiner L., Döring M., Eibl S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, 185, 109497



- [6] Sag J., Goedderz D., Kukla P., Greiner L., Schönberger F., Döring M., *Molecules*, **2019**, 24(20), 3746
- [7] Salmeia K. A., Gaan S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, 113, 119–134
- [8] Velencoso M. M., Battig A., Markwart J. C., Schartel B., Wurm F. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(33), 10450–10467
- [9] Braun U., Balabanovich A. I., Schartel B., Knoll U., Artner J., Ciesielski M., Doring M., Perez R., Sandler J. K. W., Altstadt V., Hoffmann T., Pospiech D., *Polymer*, **2006**, 47(26), 8495–8508
- [10] Lorenzetti A., Modesti M., Besco S., Hrelja D., Donadi S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96(8), 1455–1461
- [11] Cao J. F., Duan H. J., Zou J. H., Zhang J. J., Ma H. R., *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, 187, 109548
- [12] Yao Z. Y., Qian L. J., Qiu Y., Chen Y. J., Xu B., Li J., *Polym. Adv. Technol.*, **2020**, 31(3), 461–471
- [13] Tang G., Zhao R. Q., Deng D., Yang Y. D., Chen D. P., Zhang B., Liu X. L., Liu X. Y., *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2021**, 15(5), 1269–1280
- [14] Liang H., Shi W. F., *Poly. Degrad. Stab.*, **2004**, 84(3), 525–532
- [15] Xiao Z. T., Niu H. X., Wang W., Zhou K. S., Hu Y., Wang X., *Colloid Surfaces A*, **2024**, 683, 133008
- [16] Liang B., Cao J., Hong X., Wang C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(5), 2759–2765
- [17] Khalili P., Tshai K. Y., Hui D., Kong I., *Compos. Part B: Eng.*, **2017**, 114, 101–110
- [18] Rajaei M., Wang D. Y., Bhattacharyya D., *Compos. Part B: Eng.*, **2017**, 113, 381–390
- [19] Tian Y. Z., Wang Q., Hu Y. J., Sun H., Cui Z. C., Kou L. L., Cheng J., Zhang J. Y., *Polymer*, **2019**, 178, 121592
- [20] Li S., Ren J., Yuan H., Yu T., Yuan W., *Polym. Int.*, **2010**, 59(2), 242–248
- [21] Schartel B., Bartholmai M., Knoll U., *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17(9–10), 772–777
- [22] Wang X., Kalali E. N., Wang D. Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3(12), 3281–3290
- [23] Dong X., Yang J., Hua X., Nie S., Kong F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(3), 48296
- [24] Wang X., Zhou S., Guo W. W., Wang P. L., Xing W., Song L., Hu Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(4), 3409–3416
- [25] Niu H., Nabipour H., Wang X., Song L., Hu Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9(15), 5268–5277
- [26] Guo W., Zhao Y., Wang X., Cai W., Wang J., Song L., Hu Y., *Compos. Part B: Eng.*, **2020**, 192, 107990
- [27] Guo W., Wang X., Huang J., Zhou Y., Cai W., Wang J., Song L., Hu Y., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 398, 125661

(Ed.: W, K, M)