

# (4-氟苄基)二苯基氧化膦 阻燃改性环氧树脂的研究

李 晓,梅凤策,吴 妹,段好东,于 青,韩玉玺,王忠卫\*

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东 青岛 266590)

**摘要:**通过二苯基氧化膦(DPO)与4-氟氯苄反应制备了(4-氟苄基)二苯基氧化膦(4-FDPO)。以4-FDPO为阻燃剂、4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂制备了双酚A型阻燃环氧树脂(EP)。考察了阻燃剂对EP的阻燃性能、介电性能、热稳定性和吸水性能的影响。结果表明,样品EP/4-FDPO-0.9(磷质量分数为0.9%的4-FDPO改性EP)的LOI为34.3%,并在垂直燃烧测试中达到V-0等级。与纯EP相比,EP/4-FDPO-0.9的热释放速率峰值、平均热释放速率和平均有效燃烧热分别降低了49.6%、9.7%和17.7%。阻燃机理研究表明,4-FDPO的引入除明显提高了EP的阻燃性能外,在0.1 MHz-15 MHz频率范围内还具有更低的介电常数( $D_k$ )和介电损耗( $D_f$ )值,有利于改善EP的介电性能。

**关键词:**环氧树脂;阻燃剂;(4-氟苄基)二苯基氧化膦

中图分类号:TQ2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0212-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.037

## Study on flame retardant modification of epoxy resin by (4-fluorobenzyl) diphenylphosphine oxide

LI Xiao, MEI Feng-ce, WU Mei, DUAN Hao-dong, YU Qing, HAN Yu-xi, WANG Zhong-wei\*

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology,  
Qingdao 266590, China)

**Abstract:** (4-Fluorobenzyl) diphenylphosphine oxide (4-FDPO) is prepared through the reaction between diphenylphosphine oxide (DPO) and 4-fluorochlorobenzyl. Flame retardant bisphenol A-type epoxy resin (EP) is prepared by using 4-FDPO as the flame retardant and 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) as the curing agent. The influences of flame retardant on the flame retardancy, dielectric property, thermal stability, and water absorption performance of EP are investigated. It is shown that the sample EP/4-FDPO 0.9 (4-FDPO modified EP with a phosphorus mass fraction of 0.9%) has a LOI of 34.3% and reaches the V-0 level in vertical combustion testing. The peak heat release rate, average heat release rate, and average effective combustion heat of EP/4-FDPO-0.9 are 49.6%, 9.7%, and 17.7%, respectively lower than those of pure EP. It is indicated through flame retardant mechanism study that the addition of 4-FDPO significantly improves the flame retardant performance of EP, and also delivers lower dielectric constant and dielectric loss values in the frequency range of 0.1 MHz-15 MHz, which is beneficial for improving the dielectric performance of EP.

**Key words:** epoxy resin; flame retardant; (4-fluorobenzyl) diphenylphosphine oxide

环氧树脂(EP)具有生产成本低、易于制造、优良的电绝缘性和耐腐蚀等优点,广泛用作胶黏剂、涂料和树脂基材<sup>[1-5]</sup>。传统的卤系阻燃剂应用于EP中表现出优异的阻燃性,但由于其燃烧过程释放有毒气体和环境法规等问题,其应用受到限制。因此,多种类型的环氧树脂无卤阻燃剂成为了研究热点。

Qu等<sup>[6]</sup>将三聚氰胺-甲醛(MF)用于功能化黑磷(BP)纳米片,解决了阻燃剂的聚集问题。Wang等<sup>[7]</sup>通过DOPO、原儿茶醛和乙醇反应合成了生物基阻燃剂(PDE)。含9% PDE(EP/9% PDE)的改性EP通过了UL94 V-0级,LOI值为33.2%。

二苯基氧化膦(DPO)及其部分衍生物改性的阻燃环氧树脂已经成为新的商业化EP阻燃剂产品。Wei等<sup>[8]</sup>分别采用DPO和DOPO做阻燃剂,用4,4'-二氨基二苯砜(DDS)制备了不同磷含量的改性EP,DPO比DOPO表现出更高的阻燃效率。Tian等<sup>[9]</sup>以DPO、DOPO分别与1,4-苯醌(BQ)反应制备了DPO-HQ和DOPO-HQ 2种阻燃剂,以DDS固化改性EP。结果DPO-HQ改性EP的热稳定性要优于DOPO-HQ改性EP,当磷质量分数为2.0%时,2种阻燃剂改性的EP都能通过UL-94 V-0级。Zhao等<sup>[10]</sup>分别以DPO、DOPO和对羟基苯甲醛、苯

收稿日期:2023-07-24;修回日期:2024-03-15

作者简介:李晓(1998-),男,硕士生,研究方向为高性能阻燃改性环氧树脂,992110275@qq.com;王忠卫(1973-),男,博士,教授,主要从事化学合成微反应工程技术研究和有机磷阻燃剂、光引发剂、抗氧化剂的合成与应用研究,通讯联系人,wangzhongwei@fusilinchem.com。

酚为原料合成并表征了2种阻燃剂DPO-PHE和DOPO-PHE,用这2种阻燃剂和DDS共固化制备了阻燃EP。Mei等<sup>[11]</sup>以对苯二胺、甲醛和DPO为原料制备了阻燃剂DPO-N,与DDS作为共固化剂制备了改性EP。阻燃测试结果表明DPO-N在较低磷质量分数下就能提高EP的阻燃性能。

当EP用于电子材料时,其耐水性和介电性至关重要,氟的引入有利于增强EP的疏水性,Duan等<sup>[15]</sup>通过水解二氯(4-氟苄基)膦(4-FDPO)和苯的反应混合物合成了(4-氟苄基)苯基氧化磷(4-FPO)。此外,含氟基团的表面富集行为表明,添加少量含氟化合物可以使EP具有更好的疏水性和介电性能<sup>[16-18]</sup>。

为了开发兼具阻燃性和介电性能的阻燃环氧树脂,笔者设计并合成了一种含氟的有机磷化合物(4-氟苄基)二苯基氧化磷(4-FDPO),并以4-FDPO为添加型阻燃剂、4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂、双酚A型环氧树脂(DGEBA)为基准树脂制备了具有不同磷含量的改性EP,研究了阻燃环氧树脂的热稳定性、阻燃性、吸水性、介电性,并探讨了阻燃剂的作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

DPO,工业级,青岛富斯林化工科技有限公司生产;4-氟氯苄,纯度99%,安徽泽升科技有限公司生产;氢氧化钠(NaOH),纯度99%,天津永大化学试剂有限公司生产;双酚A型环氧树脂,E-44,镇江市丹宝树脂有限公司生产;蒸馏水,青岛冰之源制冷公司生产;二甲基亚砜(纯度99%)、4,4'-二氨基二苯砜(纯度97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

### 1.2 4-FDPO的合成

4-FDPO的合成路线如图1所示。在N<sub>2</sub>气氛下,先将DPO(21.2 g,0.105 mol)、氢氧化钠(4.2 g,0.105 mol)、DMSO(100 g)混和搅拌均匀溶解后,控制80℃左右滴加4-氟氯苄(12.6 g,0.1 mol),加完后继续反应3 h。冷却,过滤,固体先分别用适量DMSO和蒸馏水洗涤,于100~110℃烘干,得到4-FDPO(收率为95%)。通过FT-IR和NMR确定了4-FDPO的化学结构,4-FDPO主要基团的红外特征吸收峰如下:3 060、1 596、1 507 cm<sup>-1</sup>(苯环上C—H),2 954 cm<sup>-1</sup>(脂肪族碳氢化合物),1 436 cm<sup>-1</sup>(苯环上P—C),1 183 cm<sup>-1</sup>(P=O),749 cm<sup>-1</sup>(P—Ph),

857 cm<sup>-1</sup>(苯环上的C—F)。<sup>1</sup>HNMR:δ=3.64~3.55(d,2H)处表示—CH<sub>2</sub>—的氢谱峰,δ=7.76~7.61(t,3H),δ=7.55~7.39(m,6H),δ=7.12~7.01(t,2H)和δ=6.91~6.82(t,3H)对应的是苯环上a,b,c,e和f位置处的氢谱峰。<sup>31</sup>PNMR:δ=28.88 ppm,<sup>13</sup>CNMR:δ=37.49 ppm(C<sup>e</sup>),δ=132.53 ppm(C<sup>i</sup>),δ=131.87、128.6、131.13、131.55、131.04、131.87、115.37 ppm(C<sup>a</sup>、C<sup>b</sup>、C<sup>c</sup>、C<sup>d</sup>、C<sup>f</sup>、C<sup>g</sup>、C<sup>h</sup>),<sup>19</sup>FNMR:δ=115.92 ppm。

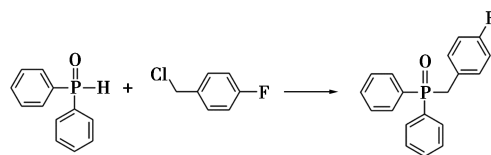


图1 4-FDPO的合成路线

### 1.3 4-FDPO阻燃改性EP的制备

在氮气氛围下,将4-FDPO与DGEBA混合,于120℃搅拌至4-FDPO完全溶解,再按配方量加入DDS,于170℃搅拌至DDS完全溶解。混和物抽真空3~5 min排气后趁热倒入聚四氟乙烯模具中,先于120℃固化2 h,再于180℃固化2 h。所得EP样品标记为EP/4-FDPO-x(x为改性EP中磷的质量分数)。在相同条件下制备了EP-0(不含阻燃剂的EP样品)作为对照样品。不同磷质量分数的4-FDPO改性EP的制备配方如表1所示。

表1 4-FDPO改性EP的制备配方

样品	$m(\text{DGEBA})/$ g	$m(\text{DDS})/$ g	$m(4\text{-FDPO})/$ g	$w(\text{P})/$ %
EP-0	100	28.55	—	0
EP/4-FDPO-0.5	100	28.55	6.77	0.5
EP/4-FDPO-0.7	100	28.55	9.68	0.7
EP/4-FDPO-0.9	100	28.55	12.71	0.9

### 1.4 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪:Nicolet 380型,美国赛默飞世尔科技公司生产,溴化钾压片制样,扫描次数为32次,扫描波数范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

核磁共振(NMR)波谱仪:Bruker Avance III HD型,德国布鲁克公司生产,将样品溶解在氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)中,测试频率为400 MHz。

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler Toledo DSC-1型,瑞士梅特勒-托利多公司生产,准确称量10~15 mg的试样于仪器自带的陶瓷坩埚中,氮气气体

氛围下进行测试,气体的流速设定为 50 mL/min,升温速率为 10°C/min。

热失重 (TGA) 分析仪: Mettler Toledo TGA/1600LF 型,瑞士梅特勒-托利多公司生产,准确称量 5~10 mg 的试样于仪器自带的陶瓷坩埚中,在空气或者氮气氛围下进行测试,气体的流速设定为 50 mL/min,升温速率为 10°C/min。

动态力学分析 (DMA) 仪: Mettler Toledo DMA1 型,瑞士梅特勒-托利多公司生产,采用三点弯曲模式,频率为 1 Hz,振幅为 10  $\mu\text{m}$ ,气体氛围为空气,升温速率为 3°C/min,测试温度范围 50~250°C,所测样品的尺寸 50 mm $\times$ 5 mm $\times$ 3 mm。

极限氧指数 (LOI) 仪: BG-5207 型,苏州本高仪器有限公司生产,按照 ISO 4589—2017 标准执行,试样尺寸为 150 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3 mm。

垂直燃烧仪: BG5210 型,苏州本高仪器有限公司生产,按照 ASTM D3801—2010 测试,试样尺寸为 150 mm $\times$ 13 mm $\times$ 3 mm。

锥形量热 (CCT) 仪: iCone2+ 型,英国 FTT 公司生产,按照 ISO 5660 标准执行,外部热通量为 50 kW/m<sup>2</sup>,试样尺寸为 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 3 mm,试样与锥形量热仪之间的距离为 25 mm。

扫描电镜 (SEM) 测试: 利用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Apreo S HiVac 型扫描电子显微镜,工作电压为 2 kV。

吸水性测试仪: 使用 JC2000D1 接触角测量仪,在阻燃环氧树脂的表面上滴加约 3  $\mu\text{L}$  的水滴,在液滴稳定后,使用五点拟合法计算接触角。

介电性测试仪: 介电常数和介电损耗的测试在室温下进行,测试频率为 0.1~100 MHz,3 次测量取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃性能测试

通过 LOI 和 UL-94 垂直燃烧实验测试了改性 EP 的阻燃性能,结果如表 2 所示。EP-0 的 LOI 值

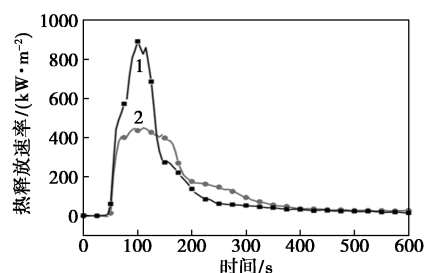
表 2 EP 固化物的 LOI 数据和 UL-94 测试结果

样品	LOI/%	UL-94					等级
		$t_1/s$	$t_2/s$	是否滴落	是否引燃		
EP-0	23.7	—	—	Yes	Yes	—	
EP/4-FDPO-0.5	31.1	10.50	11.7	No	No	V-1	
EP/4-FDPO-0.7	32.5	5.19	6.6	No	No	V-1	
EP/4-FDPO-0.9	34.3	1.90	3.3	No	No	V-0	

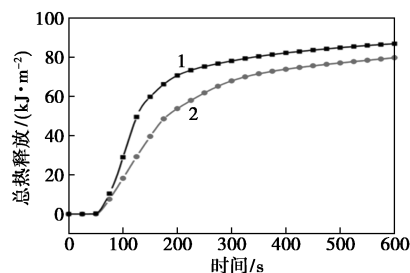
为 23.7%, UL-94 测试无等级。EP/4-FDPO-0.5 样条的 LOI 值达到 31.1%, 通过了 UL-94 V-1 级。当磷质量分数从 0.7% 增加至 0.9% 时, 阻燃 EP 的 LOI 值从 32.5% 增加到 34.3%, 且 UL-94 测试等级从 V-1 提高到 V-0。

### 2.2 锥形量热分析

样品燃烧过程中的热释放速率 (HRR) 和总热释放 (THR) 曲线如图 2 所示, 样品燃烧过程的部分数据如表 3 所示。EP/4-FDPO-0.9 的 TTI 比 EP-0 延后了 9 s, 这是由于 4-FDPO 的提前分解促进了碳层的形成, 阻碍了热量及可燃气体向基体内部的传递<sup>[19-21]</sup>。样品 EP-0 被点燃后燃烧迅速, HRR 在 99 s 时达到最大值 891.85 kW/m<sup>2</sup>, THR 在 600 s 时高达 85 MJ/m<sup>2</sup>, 样品 EP/4-FDPO-0.9 的曲线较为平缓, 热释放速率峰值由 891.85 kW/m<sup>2</sup> 降低到 449.31 kW/m<sup>2</sup>, 表明 4-FDPO 的引入降低了 EP 的



(a) HRR 曲线



(b) THR 曲线

1—EP-0; 2—EP/4-FDPO-0.9

图 2 EP 固化物的 HRR 和 THR 曲线

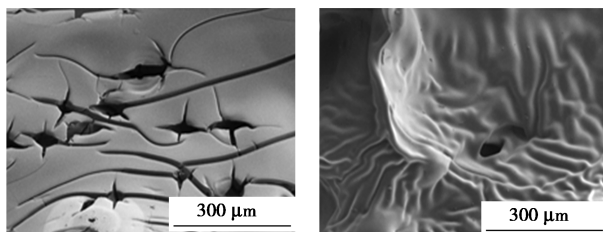
表 3 EP/P-0 和 EP/4-FDPO-0.9 的 CCT 数据

样品	EP-0	EP/4-FDPO-0.9
TTI/s	38	47
pk-HRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	891.85	449.31
av-HRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	228.08	206.00
av-CO/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	0.075	0.11
av-CO <sub>2</sub> /(MJ·kg <sup>-1</sup> )	1.55	1.11
av-EHC/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	21.67	17.84
THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	88.26	82.10
Y <sub>c</sub> /%	2.18	6.81

*HRR*。与 EP-0 相比,EP/4-FDPO-0.9 的热释放速率峰值(*pk-HRR*)和平均热释放速率(*av-HRR*)分别降低了 49.6% 和 9.7%,表明 4-FDPO 能抑制 EP 燃烧过程中的火焰生长。样品 EP-0 的平均有效燃烧热(*av-EHC*)为 21.67 MJ/kg,而 EP/4-FDPO-0.9 的 *av-EHC* 降低了 17.7%,表明 4-FDPO 的添加有效降低了 EP 燃烧过程中的热量释放,减缓了燃烧强度,发挥了气相阻燃效应<sup>[22-23]</sup>。与样品 EP-0 相比,EP/4-FDPO-0.9 的 *av-CO* 提高了 46.7%,*av-CO<sub>2</sub>* 降低了 28.4%,*av-CO* 和 *av-CO<sub>2</sub>* 的变化表明 EP 基体不完全燃烧的程度增加,这是由于改性 EP 在燃烧时分解释放出苯氧自由基和含磷自由基等,从而在气相中发挥阻燃作用<sup>[24]</sup>。添加 0.9% 的磷可使 EP 的残碳达到 6.18%,比样品 EP-0 的残碳量高 212.4%,表明 4-FDPO 在燃烧过程中能够促进 EP 基体的炭化,促进了碳层的形成<sup>[25]</sup>,4-FDPO 改性 EP 残碳量的增加证实了 4-FDPO 在凝聚相中的阻燃活性。

### 2.3 残碳分析

为研究阻燃剂的阻燃机制,通过数码相机和扫描电镜(SEM)观察了样品 EP-0 和 EP/4-FDPO-0.9 经 CCT 测试后残留物的宏观和微观形貌,结果如图 3 所示。从图 3(c)和图 3(f)中可以看出,与 EP-0 相比,EP/4-FDPO-0.9 的残碳量较多,呈现出膨胀形态。样品 EP-0 的残碳外表面[如图 3(a)所示]比较疏松,伴有明显的孔洞和裂纹,而 EP/4-FDPO-0.9 的残碳外表面[如图 3(d)所示]比较光滑致密,孔洞较少。这种连续的碳层能够阻碍燃烧时热量和可燃气体向 EP 基体内部的传递<sup>[26-27]</sup>,从而发挥凝聚相阻燃作用<sup>[28]</sup>。同样,样品 EP-0 的内部炭层[如图 3(b)所示]连续光滑,孔洞较少,而样品 EP/4-FDPO-0.9 的内部炭层[如图 3(e)所示]呈现蜂窝状的多孔结构,这种结构是由于燃烧过程产生的小分子气体和自由基的释放形成的<sup>[29]</sup>,由内部碳层的变化表明,4-FDPO 的添加有助于气相的自由基淬灭作用和吹熄作用<sup>[30]</sup>。



(a) EP-0 残碳外表面

(b) EP-0 内部炭层

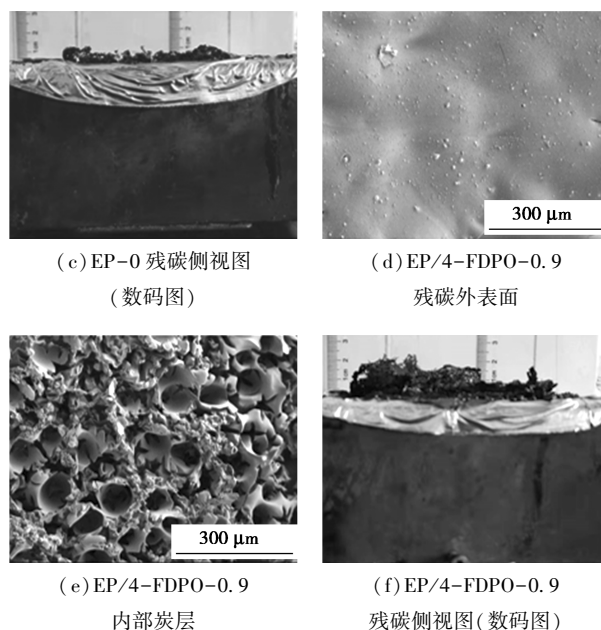
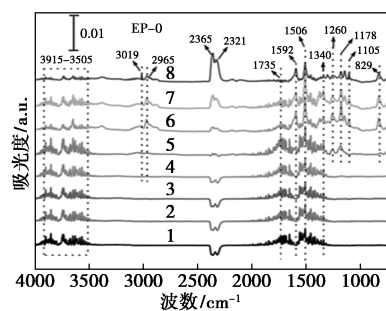


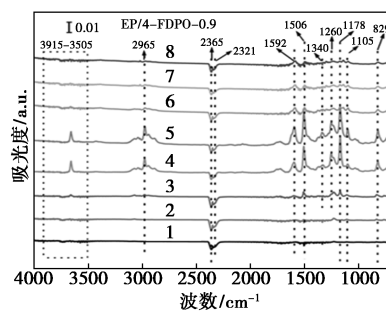
图 3 CCT 后残碳的 SEM 图和高清数码图像

### 2.4 热红联用分析

通过 TG-IR 测试并比较了样品 EP-0 和 EP/4-FDPO-0.9 在不同温度下的热解产物,样品在选定温度下产生的挥发性组分的 FT-IR 光谱如图 4 所示。由图 4(a)可知,未经改性的 EP 的热解产物主要包括 H<sub>2</sub>O/苯酚(3 505~3 915、1 260、1 178 cm<sup>-1</sup>)、



(a) EP-0



(b) EP/4-FDPO-0.9

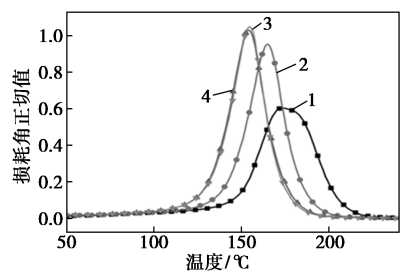
1—250℃;2—300℃;3—350℃;4—380℃;5—400℃;  
6—450℃;7—500℃;8—600℃

图 4 EP-0 和 EP/4-FDPO-0.9 不同温度下的气相产物的红外谱图

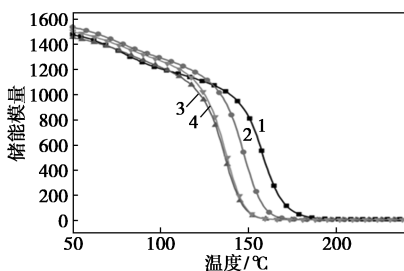
CO<sub>2</sub>(2 365 cm<sup>-1</sup>)<sup>[31]</sup>、CO(2 321 cm<sup>-1</sup>)、羰基化合物(1 735 cm<sup>-1</sup>)、芳香胺(1 340 cm<sup>-1</sup>)、芳香烃(3 019、1 592、1 506 cm<sup>-1</sup>和 829 cm<sup>-1</sup>)、脂肪烃(2 965 cm<sup>-1</sup>)和 C—N(1 105 cm<sup>-1</sup>)<sup>[32]</sup>。样品 EP/4-FDPO-0.9 在 380℃时就释放了大量的脂肪族烃,而样品 EP-0 在 450℃的高温下才检测到脂肪族烃的释放,这是由于 4-FDPO 在燃烧过程中分解生成的磷酸和聚磷酸促进了 EP 基体的分解。在样品 EP/4-FDPO-0.9 的红外光谱中,没有识别到含磷的化合物,这是由于 EP 基体分解产生的热解产物覆盖含磷化合物的特征峰,如 P=O(1 260 cm<sup>-1</sup>)和 P—O(1 105 cm<sup>-1</sup>)键,或者生成的含磷自由基与 O·、H·或 OH·结合,形成了含 P—OH 的化合物存在于固相之中,4-FDPO 在 EP 燃烧过程中发挥了气相阻燃作用。

2.5 热稳定性

采用 DMA 法测量了 EP 的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)、EP 的储能模量和 tan 角的变化趋势如图 5 所示,相关数据如表 4 所示。随着 P 质量分数的升高,改性 EP 的 T<sub>g</sub> 逐渐降低,加入 4-FDPO 后,在升温至 140℃后 EP 的储能模量持续下降。样品 EP-0 的 T<sub>g</sub> 为 173℃,相对于 EP-0,EP/4-FDPO-0.5、EP/4-FDPO-0.7、EP/4-FDPO-0.9 的 T<sub>g</sub> 分别为下降了 8、19℃和 20℃,由于 4-FDPO 作为添加型阻燃剂,具有较大的空间体积引入会降低环氧树脂的交联密度<sup>[33]</sup>,从而导致了 T<sub>g</sub> 下降。



(a) tan



(b) 储能模量

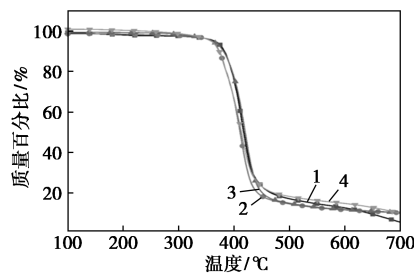
1—EP-0;2—EP/4-FDPO-0.5;3—EP/4-FDPO-0.7;  
4—EP/4-FDPO-0.9

图 5 EP 固化物的 tan 和储能模量的变化情况

表 4 EP 固化物的 TGA 数据

样品	T <sub>g</sub> /℃	T <sub>5%</sub> /℃	T <sub>10%</sub> /℃	T <sub>max</sub> /℃	Y <sub>700</sub> /%
EP-0	173	365	383	413	5.5
EP/4-FDPO-0.5	165	361	374	410	10.1
EP/4-FDPO-0.7	153	359	380	412	10.3
EP/4-FDPO-0.9	154	358	373	414	10.0

通过 TGA(N<sub>2</sub> 气氛下)测试了改性 EP 的热稳定性,结果如图 6 所示,质量损失 5%时的温度(T<sub>5%</sub>)、质量损失 10%时的温度(T<sub>10%</sub>)、质量损失最大时的温度(T<sub>max</sub>)和 700℃时残碳的质量分数(Y<sub>700</sub>)如表 4 所示。4-FDPO 改性后的 EP 的分解趋势与 EP-0 相似,阻燃剂的添加并没有改变 EP 的热解规律。随着 4-FDPO 的加入,EP 的热分解温度逐渐降低。样品 EP-0 的 T<sub>5%</sub>、T<sub>10%</sub>和 T<sub>max</sub> 分别为 365、383、413℃,当磷质量分数为 0.5%时,样品的 T<sub>5%</sub>和 T<sub>10%</sub> 分别降低了 4、9℃,当磷质量分数增加到 0.9%时,样品 EP/4-FDPO-0.9 的 T<sub>5%</sub>和 T<sub>10%</sub> 分别降低了 7、10℃。4-FDPO 的添加对 EP 的高温热稳定性几乎没有影响。与样品 EP-0 相比,阻燃 EP 热稳定性降低,这是因为 P—C 键的稳定性小于 C—C 键<sup>[34]</sup>,受热使 4-FDPO 提前分解,促进了 EP 基体的分解<sup>[35]</sup>。在 700℃条件下,相比于 EP-0,样品 EP/4-FDPO-0.9 的残碳率增加了 4.5%,说明在 N<sub>2</sub> 气氛下,4-FDPO 对 EP 基体的炭化有一定的促进作用。



1—EP-0;2—EP/4-FDPO-0.5;3—EP/4-FDPO-0.7;  
4—EP/4-FDPO-0.9

图 6 EP 固化物在 N<sub>2</sub> 气氛下的 TGA 曲线

2.6 吸水性能

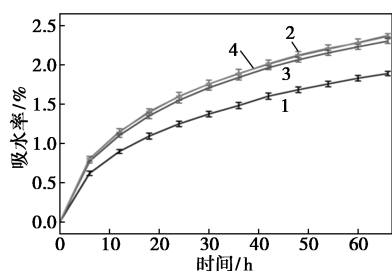
测量了 EP 的表面水接触角,结果如表 5 所示。EP-0 的水接触角为 80°,4-FDPO 的引扩使 EP 的接触角增大,但是数值有所波动。样品 EP/4-FDPO-0.5、EP/4-FDPO-0.7、EP/4-FDPO-0.9 的接触角分别比 EP-0 增加了 4.4、8.9°和 6.6°。因为氟元素

表 5 改性 EP 表面水接触角

EP-0	EP/4-FDPO-0.5	EP/4-FDPO-0.7	EP/4-FDPO-0.9
接触角/(°)	80.0	84.4	86.6

在 EP 中会向空气-聚合物界面迁移,从而降低了材料的表面能<sup>[36-37]</sup>,使材料不易被润湿。

通过水煮实验测定了 EP 的吸水性,结果如图 7 所示。4-FDPO 的引入增加了 EP 的吸水性但影响不大,EP 的吸水性同时受到交联密度和材料中氟元素的影响,交联密度的下降会使材料的吸水率增高,氟的引入会使材料的表面能下降,降低吸水率,4-FDPO 中氟的引入能部分补偿由于阻燃剂空间效应导致 EP 交联密度下降对吸水性的影响,因此,4-FDPO 阻燃 EP 综合表现出较小的吸水率变化。

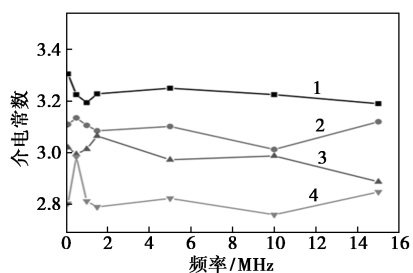


1—EP-0;2—EP/4-FDPO-0.5;3—EP/4-FDPO-0.7;  
4—EP/4-FDPO-0.9

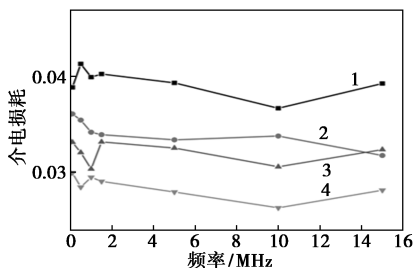
图 7 EP 固化物的吸水率变化曲线

## 2.7 介电性能

测试了不同频率下样品 EP/4-FDPO-0.9 的  $D_k$  和  $D_f$  值,并与样品 EP-0 进行了比较,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在 0.1~15 MHz 频率



(a) 不同频率下的介电常数



(b) 不同频率下的介电损耗

1—EP-0;2—EP/4-FDPO-0.5;3—EP/4-FDPO-0.7;  
4—EP/4-FDPO-0.9

图 8 EP 固化物在不同频率下的介电常数和介电损耗

范围内,样品 EP-0 具有较高的  $D_k$  和  $D_f$  值。随着改性 EP 中磷质量分数的升高,样品的  $D_k$  和  $D_f$  值不断降低,因此,4-FDPO 的引入可以在保持阻燃性的同时有效提高 EP 的介电性能。

## 3 结论

合成了一个新化合物 4-FDPO,以 4-FDPO 为阻燃剂、DDS 为固化剂制备了 DGEBA 型阻燃 EP,研究了 4-FDPO 对 EP 的阻燃性、热稳定性、介电性能、吸水性能的影响。结果表明,4-FDPO 的添加提高了 EP 的阻燃性能,样品 EP/4-FDPO-0.9 的 LOI 值为 34.3%,通过 UL-94 V-0 级。在 CCT 中,样品 EP/4-FDPO-0.9 的  $pk-HRR$ 、 $av-HRR$  和  $av-EHC$  比样品 EP-0 分别降低了 49.6%、9.7% 和 17.7%。4-FDPO 的引入对 EP 的吸水性影响不大,但明显提高了其在 0.1~15 MHz 频率范围内介电性能。通过 CCT 测试、残炭形貌分析、TG-IR 等分析表明,4-FDPO 主要通过气相中含磷自由基的捕获作用和固相中的成碳阻碍作用协同发挥阻燃作用。

## 参考文献

- [1] Jin F L, Li X, Park S J, *et al.* Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29(1): 1-11.
- [2] Jung D W, Kim J M, Yoon H W, *et al.* Solution-processable thermally conductive polymer composite adhesives of benzylalcohol-modified boron nitride two-dimensional nanoplates [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 783-787.
- [3] Raimondo M, Guadagno L, Speranza V, *et al.* Multifunctional graphene/POSS epoxy resin tailored for aircraft lightning strike protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 140: 44-47.
- [4] Zhang Y, Yang W W, Zhao W, *et al.* Synthesis and characterization of SPDSCD and its flame retardant application on epoxy resins[J]. RSC Advances, 2020, 10: 28654.
- [5] Zhu Z M, Lin P L, Wang H, *et al.* A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 12836.
- [6] Qu Z, Wu K, Jiao E, *et al.* Surface functionalization of few-layer black phosphorene and its flame retardancy in epoxy resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122991-123007.
- [7] Wang X, Zhou C, Dai S, *et al.* Function of chitosan in a DOPO-based flame retardant modified epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 139(5): 51593-51605.
- [8] Wei Z, Gu X, Wu J, *et al.* Performance comparison of epoxy resins modified with diphenylphosphine oxide and DOPO [J]. Fire and Materials, 2019, 43(7): 892-902.
- [9] 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.
- [10] Zhao J, Dong X, Huang S, *et al.* Performance comparison of flame retardant epoxy resins modified by DPO-PHE and DOPO-PHE[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156: 89–99.
- [11] Mei F, Tian C, Li H, *et al.* A novel nitrogen-containing DPO derivative as flame retardant and co-curing agent for epoxy resin [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2021, 197(2): 115–123.
- [12] Duan H, Xu X, Leng K, *et al.* A (4-fluorophenyl) (phenyl) phosphine oxide-modified epoxy resin with improved flame-retardancy, hydrophobicity, and dielectric properties [J]. *Applied Polymer Science*, 2021; 138: e50792.
- [13] Chen T, Peng C H, Liu C, *et al.* Modification of epoxy resin with a phosphorus, nitrogen, and fluorine containing polymer to improve the flame retardant and hydrophobic properties[J]. *Macromolecular Materials Engineering*, 2019, 304: 1800498.
- [14] Glaris P, Coulon J F, Dorget M, *et al.* Surface migration of fluorinated additive during the curing of epoxy resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 73: 10–15.
- [15] Penoff M E, Papagni G, Yañez M J, *et al.* Synthesis and characterization of an epoxy based thermoset containing a fluorinated thermoplastic[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 45(19): 2781–2972.
- [16] Bi Q, Yao D, Yin G Z, *et al.* Surface engineering of magnesium hydroxide via bioinspired iron-loaded polydopamine as green and efficient strategy to epoxy composites with improved flame retardancy and reduced smoke release[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 155: 104690–104698.
- [17] Tang H, Zhu Z, Chen R, *et al.* Synthesis of DOPO-based pyrazine derivative and its effect on flame retardancy and thermal stability of epoxy resin [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(9): 2331–2339.
- [18] Cheng J, Duan H, 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(37): 49090–49010.
- [19] Yang S, Wang J, Huo S, *et al.* Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 128: 89–98.
- [20] Duan H, Chen Y, Ji S, *et al.* A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121916–121927.
- [21] Huo S, Liu Z, Li C, *et al.* Synthesis of a phosphaphenanthrene/benzimidazole-based curing agent and its application in flame-retardant epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 163: 100–109.
- [22] 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.
- [23] Bi Q, Yao D, Yin G Z, *et al.* Surface engineering of magnesium hydroxide via bioinspired iron-loaded polydopamine as green and efficient strategy to epoxy composites with improved flame retardancy and reduced smoke release[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 155: 104690–104698.
- [24] Tang H, Zhu Z, Chen R, *et al.* Synthesis of DOPO-based pyrazine derivative and its effect on flame retardancy and thermal stability of epoxy resin [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(9): 2331–2339.
- [25] Yin J, Xiong Y, Zhou X, *et al.* An efficient halogen-free reactive flame-retardant active diluent for soy-castor oil-based fire safety UV-curable coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106683–106695.
- [26] Cheng J, Duan H, 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(37): 49090–49010.
- [27] Zhang Q, Wang J, Yang S, *et al.* Synthesis of a P/N/S-based flame retardant and its flame retardant effect on epoxy resin [J]. *Fire Safety Journal*, 2020, 113: 102994–110303.
- [28] Huo S, Wang J, Yang S, *et al.* Synergistic effect between a novel triazine-based flame retardant and DOPO/HPCP on epoxy resin [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(11): 2774–2783.
- [29] Liu X D, Zheng X T, Dong Y Q, He L X, Chen F, Bai W B, Lin Y C, Jian R K, *et al.* A novel nitrogen-rich phosphinic amide towards flame-retardant, smoke suppression and mechanically strengthened epoxy resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 196: 109840–109851.
- [30] Cheng J, Wang J, Yang S, *et al.* Aminobenzothiazole-substituted cyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 146: 104412–104420.
- [31] Zhang C, Duan H, Wan C, *et al.* Simultaneously improving the thermal stability, mechanical properties and flame retardancy of epoxy resin by a phosphorus/nitrogen/sulfur-containing reactive flame retardant[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103108–103120.
- [32] Wang J, *et al.* Mechanistic study of the flame retardancy of epoxy resin with a novel phosphorus and silicon-containing flame retardant [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2020, 59(7): 479–489.
- [33] Chen T, Peng C, Liu C, *et al.* Modification of epoxy resin with a phosphorus, nitrogen, and fluorine containing polymer to improve the flame retardant and hydrophobic properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 304(3): 1800498–1800509.
- [34] Shang W, Jiang H, *et al.* Preparation and properties of a novel fluorinated epoxy resin/DGEBA blend for application in electronic materials[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(7): 793–800. ■