

橡塑助剂

含硅磷腈阻燃剂的制备及改性环氧树脂的阻燃性能

明丽君, 张 晨, 丁明惠*, 刘欣雨, 高泽宇, 李墨焱

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 表界面科学与技术研究所 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为开发含有 P、N、Si 等多种元素的复合阻燃剂, 以六氯三聚磷腈 (HCCP)、对羟基苯甲醛、对氨基苯甲酸、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 和三苯基硅醇为原料, 合成了一种含硅磷腈的复合阻燃剂 (SCP-DOPO)。采用 FTIR、¹HNMR 和 ³¹PNMR 对其结构进行了表征, 通过 DSC、TGA、极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧 (UL-94)、剥离强度测试, 考察了 SCP-DOPO 添加量 (质量分数, 下同) 对环氧树脂 (EP) 热稳定性、阻燃性能及黏结性能的影响。结果表明, 当 SCP-DOPO 添加量为 8% 时, 制备的改性 EP (EP3) 残炭的石墨化程度最高, 成炭能力最强; Raman 测试结果显示, 其 D 峰和 G 峰分峰的拟合峰面积 (*A*) 比值 (*A_D*/*A_G* 值) 最低, 为 3.28; 当 SCP-DOPO 添加量为 4% 和 8% 时, 制备的改性 EP (EP2 和 EP3) 剥离强度分别为 3.06 和 2.64 kN/m, 优于纯 EP; 当 SCP-DOPO 添加量为 8% 和 12% 时, 制备的改性 EP (EP3 和 EP4) UL-94 测试均为 V-0 级, LOI 分别达到 31.1% 和 31.6%。SCP-DOPO 优异的阻燃性能归因于气相阻燃和凝聚相阻燃的协同作用。

关键词: 阻燃剂; 环氧树脂; 阻燃性能; 热稳定性; 黏结性能; 橡塑助剂

中图分类号: TQ323.5; TQ314.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-2060-11

Preparation of silicon-containing phosphoronitrile flame retardant and its flame retardancy for modified epoxy resin

MING Lijun, ZHANG Chen, DING Minghui*, LIU Xinyu, GAO Zeyu, LI Moyan

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, Institute of Surface Interface Science and Technology, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: In order to develop compound flame retardant containing P, N, Si and other elements, a compound flame retardant containing silicophosphoronitrile (SCP-DOPO) was synthesized from hexachloro-trihydroxybenzaldehyde, *p*-aminobenzoic acid, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene 10-oxide (DOPO) and triphenylsilanol, and characterized by FTIR, ¹HNMR and ³¹PNMR. The effect of SCP-DOPO addition amount (mass fraction, the same below) on the thermal stability, flame retardant properties and bonding properties of epoxy resin (EP) was evaluated by DSC, TGA, limiting oxygen index (LOI), vertical combustion (UL-94) and peel strength tests. The results showed that the residual carbon of EP (EP3) modified with SCP-DOPO addition amount of 8% exhibited the highest graphitization degree and the strongest carbonization ability, while data from Raman tests indicated that the fitting peak area (*A*) ratio (*A_D*/*A_G* value) of the D-peak and G-peak sub-peaks was the lowest of 3.28. The peel strength of modified EP (EP2 and EP3) prepared with SCP-DOPO addition amount of 4% and 8% was 3.06 and 2.64 kN/m, respectively, better than that of pure EP. The EP (EP3 and EP4) modified with SCP-DOPO addition amount of 8% and 12% were V-0 grade in UL-94 tests, with LOI of 31.1% and 31.6%, respectively. The excellent flame retardancy of SCP-DOPO was attributed to the synergistic effect of vapor phase flame retardancy and condensed phase flame retardancy.

收稿日期: 2024-09-23; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240728

作者简介: 明丽君 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: minglijunabc@163.com。联系人: 丁明惠 (1973—), 男, 副教授, E-mail: ding197392@163.com。

Key words: flame retardants; epoxy resins; flame retardancy; thermal stabilities; bond performances; rubber and plastics auxiliaries

环氧树脂(EP)具有优良的特性,包括高强度、耐高温、强黏附力等。这些特性使得EP在涂料、胶黏剂、建筑、半导体封装等领域备受关注^[1-6]。然而,EP本身是一种可燃性材料,具有巨大的火灾风险,所以,如何降低EP易燃性成为拓宽其应用领域的关键^[7-8]。为了顺应当前安全、环保和健康的要求,以及可持续发展的趋势,逐渐淘汰传统的卤系阻燃剂成为大势所趋^[9-11]。因此,开发无卤阻燃EP已成为一项极其重要的课题^[12-16]。硅系阻燃剂具备良好的耐热氧化性,能形成含硅或硅碳键的物理绝缘炭层,有效发挥阻燃作用^[17]。近年来,硅系阻燃剂成为研究热点,凭借其优异的阻燃性能、良好的力学性能、突出的绿色环保等特性受到人们越来越多的关注^[18-19]。

WANG等^[20]通过聚乙烯亚胺(PEI)、甲基乙基二氯硅烷和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的取代和加成反应,合成了一种含P和Si元素的长链聚乙烯亚胺(PES)固化剂,PES添加量(质量分数)为30%时,极限氧指数(LOI)达35.0%,垂直燃烧(UL-94)测试为V-0级。FAN等^[21]以3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH540)取代六氯三聚磷腈(HCCP)中的氯原子,合成了星状含有P、N和Si的阻燃剂(HCCP-KH540),将HCCP-KH540与EP基体结合,形成了复合阻燃材料(E-HK)。然而,E-HK复合材料中HCCP-KH540添加量高达30%才能通过UL-94的V-1级垂直燃烧测试。HE等^[22]以香兰素、二氯二苯硅烷、2-氨基苯并咪唑和DOPO为原料,通过取代、脱水缩合和加成反应,合成了一种链状含P、N、Si元素的添加型香兰素基聚合物(DPBSi),结果表明,P、N、Si元素的协同阻燃效应提高了EP的防火安全性和抑烟性能。由此可见,开发含有P、N、Si等多种元素的复合阻燃剂十分必要。

本文拟以HCCP、对羟基苯甲醛、对氨基苯甲酸、DOPO和三苯基硅醇为原料,制备复合阻燃剂。以间苯二胺(MPD)为固化剂,添加复合阻燃剂对EP进行改性,通过一系列测试对改性后EP的热稳定性、阻燃性能和黏结性能进行评估,揭示复合阻燃剂在EP燃烧过程中的阻燃机理,以期为综合性能优异的阻燃EP的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水碳酸钾、乙酸乙酯,分析纯,上海易恩化学试剂有限公司;1,4-二氧六环、四氢呋喃、二甲基硅油、二甲基亚砷(DMSO),分析纯,天津市福晨化学试剂有限公司;对羟基苯甲醛、对氨基苯甲酸、三苯基硅醇,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;HCCP、DOPO和MPD,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;EP-51(环氧值0.51),工业级,南通星辰合成材料有限公司;无水乙醇,AR,天津市天力化学试剂有限公司;二氯甲烷(CH_2Cl_2),分析纯,南京化学试剂股份有限公司;1-羟基苯并三唑(HOBT)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDCI),分析纯,上海皓鸿生物医药科技有限公司;实验用水为去离子水,自制。

Spectrum 400型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Perkin Elmer仪器有限公司;Avance III 600 MHz型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司;Q20型差示扫描量热仪(DSC),美国TA Instruments公司;STA 2500 Regulus型同步热分析仪(TGA),德国Netzsch公司;JF-3型氧指数测试仪,南京炯雷仪器设备有限公司;CZF-5CD型水平垂直燃烧测定仪,南京江宁分析仪器有限公司;EscaLab Xi+型X射线光电子能谱仪(XPS)、Apreo S Lovac型高分辨扫描电子显微镜(SEM),美国Thermo Fisher Scientific公司;WDW-5型万能电子拉伸试验机,深圳新三思材料检测公司;XploRA PLUS型智能型全自动拉曼光谱仪(Raman),法国HORIBA Scientific公司。

1.2 制备方法

1.2.1 复合阻燃剂制备

1.2.1.1 取代反应

向配有磁子、温度计和球形冷凝管的500 mL三口烧瓶中,分别加入34.2 g (0.28 mol)对羟基苯甲醛、38.7 g (0.28 mol)无水碳酸钾和240 mL四氢呋喃,搅拌至溶解。向100 mL烧杯中加入13.9 g (0.04 mol)HCCP和60 mL四氢呋喃,待完全溶解后得到HCCP的四氢呋喃溶液,将其缓慢地滴加到上述三口烧瓶中,油浴加热并不断搅拌,滴加结束后,升温至66 °C反应24 h。反应结束后,冷却至室温,对沉淀进行抽滤,滤饼于70 °C真空干燥7 h,将干燥后的粗产物进行乙酸乙酯重

结晶, 抽滤, 滤饼于 80 °C 真空干燥 12 h, 得到 30.7 g 淡黄色固体, 即中间体 1 (HCCP-CHO), 产率为 89.0%。

1.2.1.2 脱水缩合反应

将 15.0 g (0.017 mol) HCCP-CHO、15.5 g (0.113 mol) 对氨基苯甲酸和 200 mL 的 1,4-二氧六环依次加入到 500 mL 三口烧瓶中 (装置同 1.2.1.1 节, 下同), 随后将其置于集热式磁力搅拌器中, 抽真空通 N₂, 油浴加热不断搅拌, 升温至 101 °C 反应 24 h。反应结束后, 冷却至室温, 对沉淀进行抽滤, 分别用无水乙醇和 CH₂Cl₂ 交替洗涤, 滤饼于 70 °C 真空干燥 12 h, 得到 21.5 g 白色固体, 即中间体 2 (HCCP-SP), 产率为 80.1%。

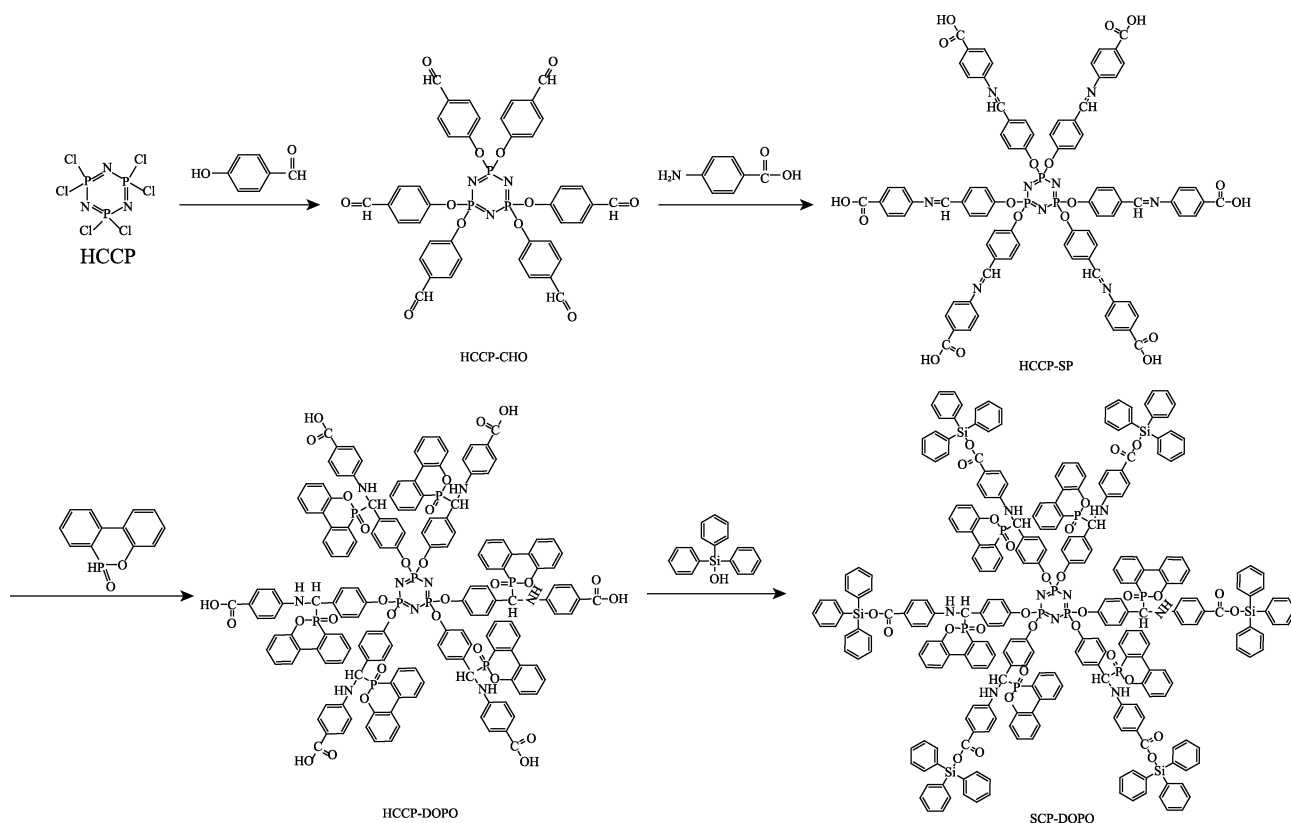
1.2.1.3 加成反应

向 500 mL 三口烧瓶中加入 25.0 g (0.016 mol) HCCP-SP、24.0 g (0.111 mol) DOPO 和 250 mL 的 1,4-二氧六环, 并将其置于集热式磁力搅拌器中, 在 N₂ 保护下, 油浴加热并不断搅拌, 升温至 101 °C 反应

24 h。反应结束后, 冷却至室温, 对沉淀进行抽滤, 分别用热水和无水乙醇交替洗涤, 滤饼于 70 °C 真空干燥 12 h, 得到 36.9 g 白色固体, 即中间体 3 (HCCP-DOPO), 产率为 80.5%。

1.2.1.4 酯化反应

向 500 mL 三口烧瓶中加入 40.00 g (0.014 mol) HCCP-DOPO、1.12 g (0.0014 mol) HOBT 和 150 mL 的 DMSO, 将其置于集热式磁力搅拌器中, 搅拌至溶解。取两个 100 mL 烧杯, 分别将 16.00 g (0.014 mol) EDCI 和 25.01 g (0.091 mol) 三苯基硅醇各自溶于 70 mL 的 DMSO 中, 待完全溶解后, 依次将 EDCI 的 DMSO 溶液和三苯基硅醇的 DMSO 溶液滴加到上述三口烧瓶中, 油浴加热并不断搅拌, 升温至 110 °C 反应 24 h。反应结束后, 冷却至室温, 将反应液倒入大量水中, 对沉淀进行抽滤, 用无水乙醇洗涤, 滤饼于 70 °C 真空干燥 12 h, 得到 46.85 g 白色固体, 即复合阻燃剂 SCP-DOPO, 产率为 75.8%。其合成路线如下所示。



1.2.2 改性 EP 制备

称取 5 份纯 EP-51 各 100 g, 采用恒温加热搅拌器将其加热到 110 °C, 分别向其中添加一定量 (SCP-DOPO 质量占 SCP-DOPO 和 EP-51 质量之和的百分数, 下同) 的 SCP-DOPO, 直至搅拌均匀, 将加热器温度调至 80 °C, 待其降温至 80 °C, 将提前计算并称量好的 MPD 加入其中, 搅拌混合均匀,

抽真空 3 min, 然后将混合物倒入已经提前预热到 80 °C 并刷好脱模剂 (二甲基硅油) 的硅胶模具中, 在恒温真空干燥箱中于 80 和 150 °C 下依次固化 2 h, 待树脂材料自然冷却至室温后取出, 得到改性 EP。将 SCP-DOPO 添加量分别为 0、4%、8%、12% 和 16% 制备的改性 EP 标记为 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5, 各物料的具体配方如表 1 所示。

表 1 改性 EP 的物料配方
Table 1 Material formulation of modified epoxy resin

样品	物料加入量/g		
	EP-51	SCP-DOPO	MPD
EP1	100	—	13.77
EP2	100	4.17	11.34
EP3	100	8.70	10.53
EP4	100	13.64	9.72
EP5	100	19.05	8.10

注:“—”代表未添加。MPD 用量按照 $X=(M\times K)/H$ 计算(其中: X 代表固化 100 g EP 所需胺的用量, g; M 代表胺类固化剂的相对分子质量, 108; H 代表胺类固化剂分子中活泼氢总数, 4; K 代表 EP 的环氧值)。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 测试: 以氘代氯仿 (CDCl_3) 和氘代二甲基亚砜 ($\text{DMSO}-d_6$) 为溶剂, 共振频率 600 MHz。Raman 测试: 采用 523 nm 的激光器发射光源, Raman 位移 100~3500 cm^{-1} 。SEM 测试: 试样表面溅射镀金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 测试电压 2.50 kV, 放大倍数 800 倍。DSC 测试: N_2 气氛, 升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 30~200 $^\circ\text{C}$ 。TGA 测试: N_2 气氛, 升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 30~600 $^\circ\text{C}$ 。

剥离强度测试: 试样制作及其测试规则参照 GB/T 2791—1995《胶黏剂 T 剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料》进行, 试样由两片挠性材料经改性 EP 黏结制成, 挠性材料尺寸 200 mm×25 mm×0.7 mm, 试样尺寸 200 mm×25 mm×1.5 mm, 胶黏剂层平均厚度 0.1 mm, 拉伸速率 100 mm/min, 最大实验力 5 kN。

1.4 阻燃性能测试

LOI 测试: 试样制作及其测试规则参照 GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分: 室温试验》进行, 试样尺寸 130 mm×6.5 mm×3 mm。UL-94 测试: 试样制作及其测试规则参照 GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》进行, 试样尺寸 125 mm×13 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 FTIR

图 1 为 HCCP-CHO、HCCP-SP、HCCP-DOPO 和 SCP-DOPO 的 FTIR 谱图。

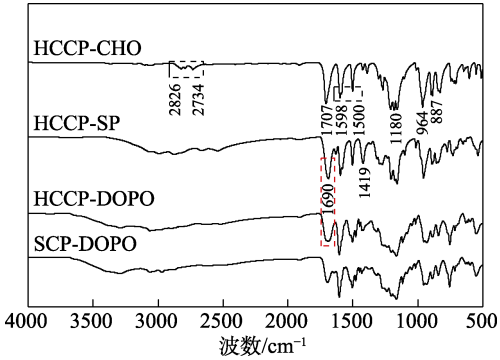


图 1 HCCP-CHO、HCCP-SP、HCCP-DOPO 和 SCP-DOPO 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of HCCP-CHO, HCCP-SP, HCCP-DOPO and SCP-DOPO

从图 1 可以看出, 在 HCCP-CHO 的 FTIR 谱图中, 1180 和 887 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{N}$ 键和 $\text{P}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰, 证明 HCCP-CHO 结构中存在磷腈骨架; 2826 和 2734 cm^{-1} 处为 $-\text{CHO}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰; 1598 和 1500 cm^{-1} 处吸收峰由苯环骨架振动引起, 且 1707 和 964 cm^{-1} 处分别出现了 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰, 这表明对羟基苯甲醛中的 $-\text{OH}$ 与 HCCP 中的 $-\text{Cl}$ 成功发生取代反应合成了 HCCP-CHO。相较于 HCCP-CHO, 在 HCCP-SP 的 FTIR 谱图中, 2826 和 2734 cm^{-1} 处对应于 $-\text{CHO}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰完全消失, 并在 2540~3070 cm^{-1} 处出现 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 1419 cm^{-1} 处出现 $\text{O}-\text{H}$ 的面内弯曲振动峰, 表明 HCCP-CHO 中的 $-\text{CHO}$ 与对氨基苯甲酸中的 $-\text{NH}_2$ 发生脱水缩合, 成功合成了 HCCP-SP。通过对比 HCCP-SP 和 HCCP-DOPO 的 FTIR 谱图可以发现, 在 HCCP-SP 谱图中, 1690 cm^{-1} 处吸收峰的强度明显更强 (图 1 虚线框处), 这是由于 HCCP-SP 中 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰相互叠加, 而 HCCP-DOPO 是由 DOPO 与 HCCP-SP 中 $\text{C}=\text{N}$ 键发生加成反应制得, 在此过程中 $\text{C}=\text{N}$ 键消失, 即 HCCP-DOPO 的 FTIR 谱图此处仅为 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰, 即证明 HCCP-DOPO 的成功合成。由于三苯基硅醇与 HCCP-DOPO 酯化反应过程并未向产物 SCP-DOPO 中引入其他具有红外特征吸收峰的特殊化学键或基团, 故 SCP-DOPO 的 FTIR 谱图与 HCCP-DOPO 的 FTIR 谱图相似。

2.1.2 NMR

图 2 为 HCCP-CHO、HCCP-SP 和 HCCP-DOPO 的分子结构式, 图 3 为 HCCP-CHO、HCCP-SP、HCCP-DOPO 和 SCP-DOPO 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 谱图。其中, 图 3 中峰上标注的数字与图 2 结构式上标注的数字一致。

从图 3a 的 ^1H NMR 谱图可以看出, 在 HCCP-CHO 的 ^1H NMR 谱图中, δ 7.14、7.74 分别为 HCCP-CHO 苯环上 H_1 和 H_2 对应质子特征信号峰, δ 9.94 处为 $-\text{CHO}$ 质子特征信号峰, 说明 HCCP-CHO 的成功合成。在 HCCP-SP 的 ^1H NMR 谱图中, δ 7.05~7.24 和 7.81~7.95 分别为 HCCP-SP 苯环上 $\text{H}_{1,3}$ 和 $\text{H}_{2,4}$ 对应质子特征信号峰。相较于 HCCP-CHO 的 ^1H NMR 谱图, HCCP-SP 谱图中对应 $-\text{CHO}$ 的质子特征信号峰消失, 在 δ 8.58 和 12.85 处分别出现 $-\text{CH}=\text{N}-$ 和 $-\text{COOH}$ 质子特征信号峰, 证明 HCCP-SP 的成功合成。在 HCCP-DOPO 的 ^1H NMR 谱图中, δ 5.26、5.68 处为 $\text{CH}-\text{N}$ 的质子特征信号

峰, δ 6.57~7.90 处为苯环上的质子特征信号峰, δ 8.12 处为 $\text{C}-\text{NH}$ 质子特征信号峰, δ 12.07 处为 $-\text{COOH}$ 质子特征信号峰, 且 $-\text{CH}=\text{N}-$ 质子特征信号峰消失, 证明 HCCP-DOPO 的成功合成。在 SCP-DOPO 的 ^1H NMR 谱图中, δ 5.30、5.70 处为 $\text{CH}-\text{N}$ 质子特征信号峰, δ 6.57~7.90 处为苯环上的质子特征信号峰, δ 8.12 处为 $\text{C}-\text{NH}$ 质子特征信号峰, 相较于 HCCP-DOPO 的 ^1H NMR 谱图, 在 SCP-DOPO 的 ^1H NMR 谱图中, $-\text{COOH}$ 质子特征信号峰强度明显降低, 证明三苯基硅醇中的 $-\text{OH}$ 与 HCCP-DOPO 中的 $-\text{COOH}$ 成功发生酯化反应, SCP-DOPO 成功合成。

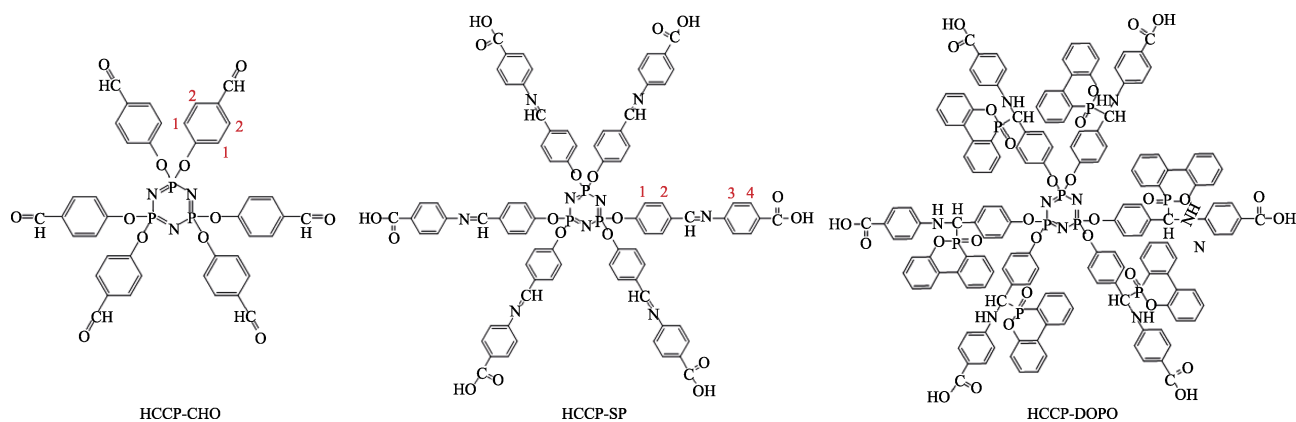


图 2 HCCP-CHO、HCCP-SP 和 HCCP-DOPO 的分子结构式
Fig. 2 Molecular structural formulas of HCCP-CHO, HCCP-SP and HCCP-DOPO

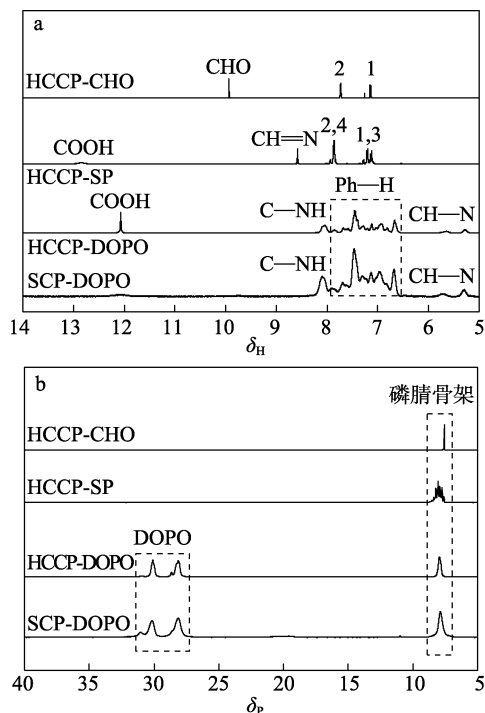


图 3 HCCP-CHO、HCCP-SP、HCCP-DOPO 和 SCP-DOPO 的 ^1H NMR (a) 和 ^{31}P NMR (b) 谱图

Fig. 3 ^1H NMR (a) and ^{31}P NMR (b) spectra of HCCP-CHO, HCCP-SP, HCCP-DOPO and SCP-DOPO

从图 3b 的 ^{31}P NMR 谱图可以看出, 在 HCCP-CHO 的 ^{31}P NMR 谱图中, δ 7.60 处存在一个单峰, 表明 HCCP-CHO 中所有磷原子的化学位移一致, 由此可以证明, 在 HCCP-CHO 制备过程中, 对羟基苯甲醛对 HCCP 中的氯原子进行了完全取代, 此峰即为磷腈骨架对应质子特征信号峰, 证明 HCCP-CHO 的成功合成。在 HCCP-SP 的 ^{31}P NMR 谱图中, δ 8.08 处为磷腈骨架对应质子特征信号峰。此外, 由于在 HCCP-CHO 与对氨基苯甲酸反应制备 HCCP-SP 过程中并未引入其他含磷基团, 故 HCCP-SP 的 ^{31}P NMR 谱图与 HCCP-CHO 的 ^{31}P NMR 谱图相似。但由于 HCCP-SP 结构更为复杂, 支链中新加入的苯环和 $-\text{COOH}$ 结构导致共轭效应增强, 致使磷腈骨架周围电子云密度下降, 因此, HCCP-SP 对应磷原子特征信号峰的化学位移变大, 共振吸收峰移向高场。同时由于化合物空间位阻增大, 磷原子受周围环境影响增强, 故 HCCP-SP 对应磷腈骨架质子特征信号峰出现裂分。在 HCCP-DOPO 的 ^{31}P NMR 谱图中, δ 7.95 处为磷腈骨架对应磷原子特征信号峰; 此外, δ 28.12 和 30.11 处出现两个 DOPO 磷原子特征信号峰, 这是由 DOPO 非对映异构体导致的^[23]。在

SCP-DOPO 的 ^{31}P NMR 谱图中, δ 7.85 处为磷腈骨架磷原子特征信号峰, δ 28.17 和 30.18 处为 DOPO 磷原子特征信号峰。由于在三苯基硅醇与 HCCP-DOPO 反应制备 SCP-DOPO 过程中, 并未引入其他含磷化学键或基团, 故 SCP-DOPO 的 ^{31}P NMR 谱图与 HCCP-DOPO 的 ^{31}P NMR 谱图相似。

2.2 热稳定性测试结果分析

2.2.1 DSC

图 4 为 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 DSC 曲线, 具体数据见表 2。

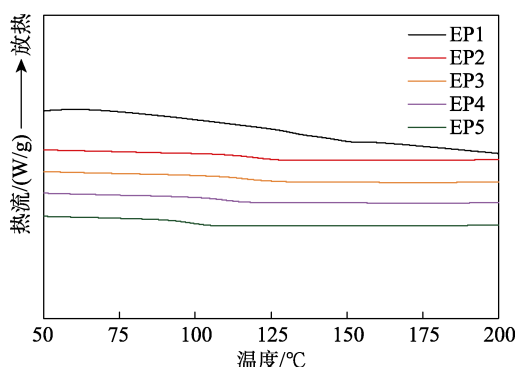


图 4 改性 EP 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of modified EP

表 2 改性 EP 的 DSC 数据
Table 2 DSC data of modified epoxy resin

样品	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
EP1	143.4	151.2	146.9
EP2	111.3	141.2	129.8
EP3	108.7	142.5	129.5
EP4	103.6	113.8	119.8
EP5	92.9	104.1	107.2

注: T_1 为玻璃化转变初始温度; T_2 为玻璃化转变的终点温度; T_g 为计算得到的玻璃化转变温度。

从图 4 和表 2 可以看出, EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 T_g 分别为 129.8、129.5、119.8 和 107.2 $^\circ\text{C}$, 均低于 EP1 的 T_g (146.9 $^\circ\text{C}$), 且改性 EP 的 T_g 随 SCP-DOPO 添加量 (4%~16%) 的增加而减小, 表明改性 EP 热稳定性下降。这是因为, SCP-DOPO 空间位阻过大, 其分子的 6 个支链中均含有活泼氢, 可利用其与 EP 两端的环氧基团任意发生开环交联反应, 使支链间相互干扰加剧, 导致对环氧基团开环反应阻碍作用增加, 故 SCP-DOPO 添加量越大, 对应固化物交联密度越低, 改性 EP 的 T_g 随之下降。但改性 EP 热稳定性下降可促使 SCP-DOPO 在实际燃烧过程中提早分解, 进而更快发挥 SCP-DOPO 阻燃作用, 以减少火灾损失。

2.2.2 TGA

图 5 为 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 TGA 和 DTG 曲线, 具体数据见表 3。

从图 5a 的 TGA 曲线和表 3 可以看出, 在热分解初期, EP2、EP3、EP4 和 EP5 的分解温度均低于 EP1, 且改性 EP 各阶段对应分解温度随体系中 SCP-DOPO 添加量 (4%~16%) 的增加而降低, 分解提前。600 $^\circ\text{C}$ 时, EP2、EP3、EP4 和 EP5 剩余残炭质量分数 (YC_{600}) 分别为 23.1%、26.7%、27.5% 和 28.8%, 较 EP1 (17.9%) 分别同比提高 5.2%、8.8%、9.6% 和 10.9%。

从图 5b 的 DTG 曲线和表 3 可以看出, EP1 分解速率很快, 而 EP2、EP3、EP4 和 EP5 的最大热分解速率均低于 EP1, 且随 SCP-DOPO 添加量 (4%~16%) 的增加, 对应最大热分解速率降低, 表明在升温过程中, SCP-DOPO 可促进 EP 成炭, 降低后续 EP 热分解速率^[24]。且体系中 SCP-DOPO 添加量越高, 改性 EP 剩余残炭质量分数越大, 对应热分解速率越低。

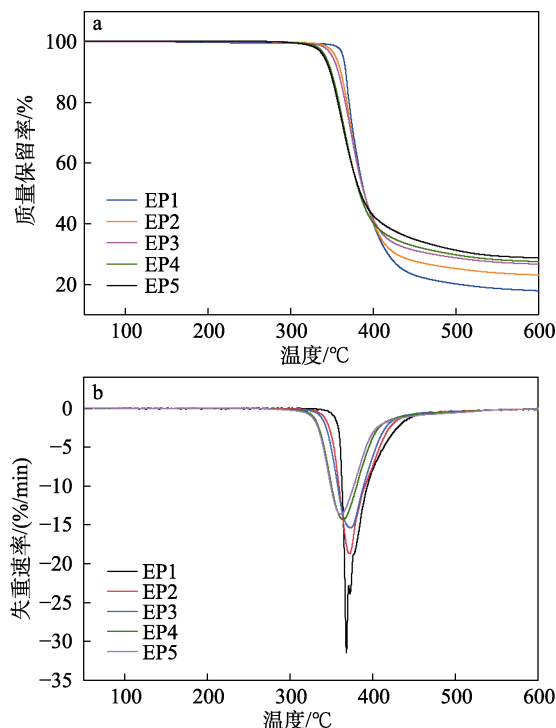


图 5 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of EP1, EP2, EP3, EP4 and EP5

表 3 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 TGA 数据
Table 3 TGA data of EP1, EP2, EP3, EP4 and EP5

样品	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$\text{YC}_{600}/\%$
EP1	363.5	389.2	368.1	17.9
EP2	354.6	388.9	371.6	23.1
EP3	350.7	388.9	373.2	26.7
EP4	342.3	383.3	363.7	27.5
EP5	340.4	384.6	361.5	28.8

注: $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_{max} 分别为质量损失 5%、50% 和失重速率最大时对应的温度。

2.3 阻燃性能及残炭分析

表 4 为 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的 LOI 和 UL-94 测试的阻燃性能评价结果。图 6 为 UL-94 测试相关视频截图。

从表 4 和图 6 可以看出, EP1 具有高度可燃性, LOI 值仅为 21.0%, 其在 UL-94 测试中持续燃烧, 并且出现熔滴现象, 未能通过 UL-94 测试。SCP-DOPO

的加入使改性 EP 的 LOI 值提高, 并随着 SCP-DOPO 添加量 (4%~16%) 的增加呈现先增加后降低的趋势, 但改性 EP 均达到难燃材料的标准。UL-94 测试结果也表明, 改性 EP 均在一定时间内自熄, 且未发生熔滴现象, 具有优良的阻燃性。SCP-DOPO 添加量为 12% 制备的 EP4 的 UL-94 测试为 V-0 级, LOI 值达 31.6%, 材料的阻燃性能最好, 在使用过程中的安全性最高。



图 6 UL-94 测试过程中 EP1 (a)、EP2 (b)、EP3 (c)、EP4 (d) 和 EP5 (e) 的视频截图

Fig. 6 Video screenshots of EP1 (a), EP2 (b), EP3 (c), EP4 (d) and EP5 (e) during UL-94 test

表 4 改性 EP 的 LOI 和 UL-94 测试数据
Table 4 LOI and UL-94 test data of modified EP

样品	LOI/%	UL-94		
		$t_1/t_2/(s/s)$	等级/级	是否滴落
EP1	21.0	—	无级别	是
EP2	29.1	27/27	V-1	否
EP3	31.1	5/9	V-0	否
EP4	31.6	7/2	V-0	否
EP5	30.2	16/16	V-1	否

注: t_1 、 t_2 分别为试样第 1 次和第 2 次余焰时间; “—” 表示火焰施加完毕, 试样持续燃烧, 不能自熄。

此外, SCP-DOPO 添加量为 8% 制备的 EP3 的 UL-94 测试也达到 V-0 级, LOI 值达 31.1%, 阻燃效果优异。

图 7 和表 5 为 SCP-DOPO 改性 EP 燃烧后残炭的 XPS 谱图及残炭所含元素的质量分数。

从图 7a 改性 EP 燃烧后残炭 XPS 全谱图和表 5 可以看出, EP1 不含 P 和 Si 元素。

从图 7b EP3 燃烧后残炭的 C 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出, C 1s 曲线分为 3 个典型的能带, 对应结合能分别为 284.7、285.6 和 289.2 eV, 其中, 结合能 284.7 eV 处峰对应 C—C 键和 C—H 键, 归属于脂肪链和芳香环; 结合能 285.6 eV 处峰对应 C—O—C 键、C—N 键和 C—OH 键, 主要归属于酯基、DOPO 及 EP 等; 结合能 289.2 eV 处峰对应 C=O 键, 归属于酯基, 证明 SCP-DOPO 在燃烧过程中参与了炭层的形成。

从图 7c EP3 燃烧后残炭的 P 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, 结合能 133.6 和 134.6 eV 处峰分别代表 P—C 键和 O=P—O 基团, 这表明 P 元素在凝聚相中以磷酸自由基的形式存在, 研究^[25]表明, 该结构可促进 EP 的脱水和炭化, 从而有利于覆盖炭层的形成。然而, SCP-DOPO 作为改性 EP 中 P 元素的唯一来源 (表 5), 改性 EP 对应残炭中 P 元素的质量分数并不随 SCP-DOPO 添加量的增加而增加,

这主要是 P 元素参与气相阻燃过程, 即在高温下可分解产生 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}\cdot$ 和 $\text{HPO}_2\cdot$ 等活性自由基, 以捕获气相中 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 生成稳定的化合物, 进而切断燃烧时链式反应的进程, 以阻止燃烧, 发挥气相阻燃效果^[26]。

而由于不同 SCP-DOPO 添加量改性 EP 的气相阻燃效果不同, 故对应残炭中 P 元素质量分数与 SCP-DOPO 添加量不成比例。

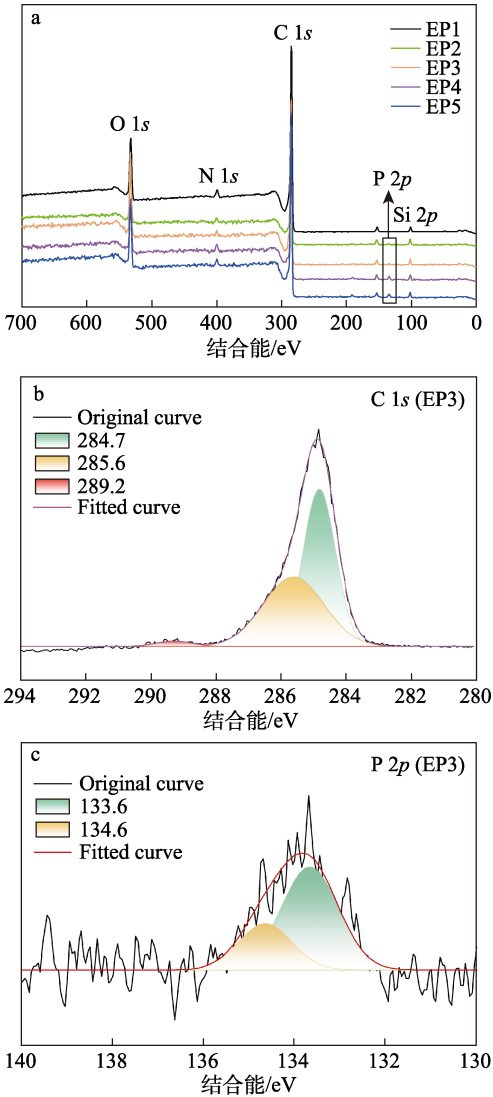


图 7 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 燃烧后残炭 XPS 全谱图 (a); EP3 燃烧后残炭的 C 1s (b)、P 2p (c)、Si 2p (d) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 7 XPS full spectrum of char residues after combustion of EP1, EP2, EP3, EP4 and EP5 (a); High-resolution XPS spectra of C 1s (b), P 2p (c), and Si 2p (d) of carbon residues after combustion of EP3

表 5 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 残炭中 C、O、N、P 和 Si 元素的质量分数

Table 5 Mass fraction of C, O, N, P and Si elements in residual carbon of EP1, EP2, EP3, EP4 and EP5

样品	元素质量分数/%				
	C	O	N	P	Si
EP1	83.98	12.95	3.15	0	0
EP2	80.19	12.68	4.31	0.49	2.34
EP3	75.79	14.53	5.22	1.21	3.15
EP4	76.78	15.02	3.83	0.84	3.54
EP5	73.15	17.41	3.06	1.02	5.37

从图 7d EP3 燃烧后残炭的 Si 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, 结合能 102.2 和 102.9 eV 处峰分别代表 Si—O—Si 键和 Si—O—C 键, 且改性 EP 对应残炭中 Si 元素的质量分数随 SCP-DOPO 添加量的增加而增加。原因在于, Si 元素在燃烧过程中发挥凝聚相阻燃作用, 在高温环境下可在材料表面形成含 Si 元素的炭保护层, 进而起到阻隔热量传递和限制可燃气体与 O_2 交换的作用。

综上所述, SCP-DOPO 阻燃性能的发挥依靠气相阻燃和凝聚相阻燃协同作用, 机理如图 8 所示。

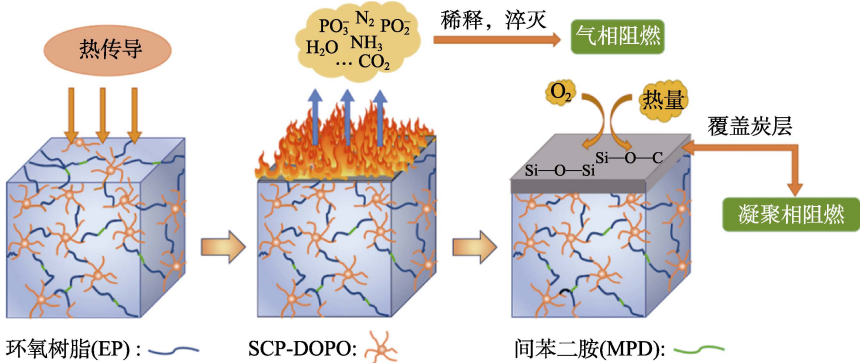


图 8 SCP-DOPO 阻燃机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of flame retardancy mechanism

SCP-DOPO 在燃烧初期降解形成 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 等气体, 这些气体可以稀释 O_2 并挥发逸出。并且, SCP-DOPO 在高温下可分解产生 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}\cdot$ 和 $\text{HPO}_2\cdot$ 等活性自由基, 捕获气相中 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 生成稳定的化合物, 进而切断燃烧时链式反应的进程^[27]; SCP-DOPO 高温分解的同时在材料表面形成含 Si 元素的炭保护层, 起到阻隔热量和 O_2 传递的作用。气相和凝聚相的协同作用可以形成含 Si、C、O 的致密保护层使 EP 具有优异的阻燃性能。

图 9 为 SCP-DOPO 改性 EP 燃烧后残炭的 Raman 谱图。

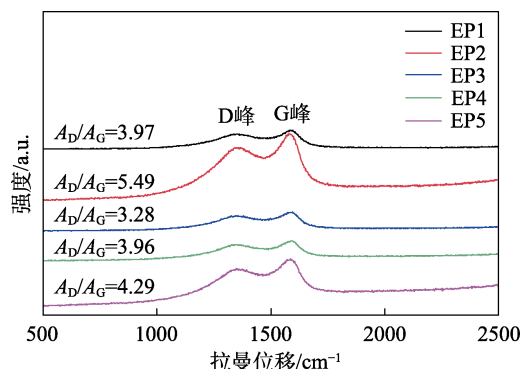


图 9 改性 EP 燃烧后残炭 Raman 谱图

Fig. 9 Raman spectra of char residues after combustion of modified EP

从图 9 可以看出, 与 EP1 相比, 改性 EP 残炭对应的 D 峰和 G 峰分峰拟合峰面积的比值 (A_D/A_G 值) 随 SCP-DOPO 添加量 (4%~16%) 的增加呈先降低后增加的趋势。当 SCP-DOPO 添加量为 8% 和 12% 时, 制备的 EP3 和 EP4 残炭对应的 A_D/A_G 值分别为 3.28 和 3.96, 均小于 EP1 (A_D/A_G 值为 3.97), 即在该添加量下对应的改性 EP 燃烧产物中的碳原子有序性增加, 石墨化程度提高^[28], 证明 SCP-DOPO 能够促进 EP 在燃烧过程中形成高稳定性残炭结构, 可进一步隔绝热量传递, 延缓火焰扩散^[29]。当 SCP-DOPO 添加量为 8% 时, 制备的 EP3 的 A_D/A_G 值 (3.28) 最低, 表明 EP3 成炭能力最好, 具有良好的阻燃能力。

图 10 为 SCP-DOPO 改性 EP 对应残炭表面的 SEM 图。

从图 10 可以看出, EP1 残炭表面存在大量孔洞 (图 10a), 这有利于 O_2 与内部基体进一步接触反应, 从而实现传热, 致使燃烧持续进行。随着 SCP-DOPO 的加入, EP2、EP3、EP4 和 EP5 (图 10b~e) 的残炭形态与 EP1 呈现出明显的不同, 其表面均未见明显大型孔洞, 残炭结构更为致密。EP2 残炭表面 (图 10b) 较 EP1 更为规整平滑, 但仍存在细小孔洞, 这主要是由于 SCP-DOPO 添加量过低时, 体系中 P 和 Si 元素含量相对较低, 对炭层形成的促进

作用影响较弱。随 SCP-DOPO 添加量的增加 (8%~16%), 对应改性 EP 炭层表面由平滑变为粗糙, 这些结构在不同程度上增加了材料与 O_2 的有效接触面积, 不利于阻燃。当 SCP-DOPO 添加量过高时 (图 10d、e), 气相阻燃机制显著, 燃烧过程中会释放出大量 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等气体, 对炭层造成破坏^[30-32]。从残炭形貌变化可知, 当 SCP-DOPO 添加量为 8% 时 (图 10c), EP3 燃烧后成炭效果最好。

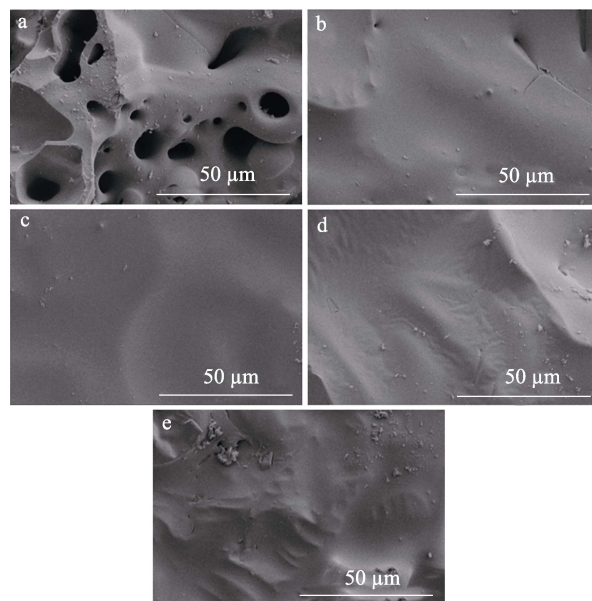


图 10 EP1 (a)、EP2 (b)、EP3 (c)、EP4 (d) 和 EP5 (e) 燃烧后残炭表面的 SEM 图

Fig. 10 Surface SEM images of char residues of EP1 (a), EP2 (b), EP3 (c), EP4 (d) and EP5 (e) after combustion

2.4 黏结性能测试结果分析

图 11 为 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的剥离强度测试结果。

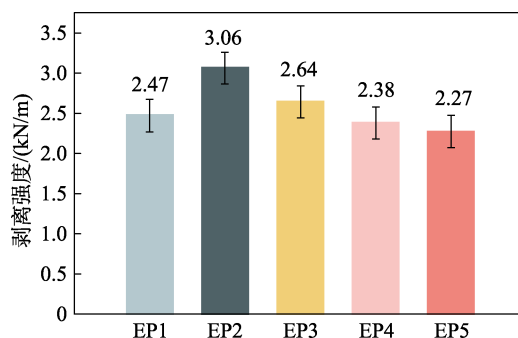


图 11 EP1、EP2、EP3、EP4 和 EP5 的剥离强度

Fig. 11 Peel strength of EP1, EP2, EP3, EP4 and EP5

从图 11 可以看出, EP1 的剥离强度为 2.47 kN/m, EP2 和 EP3 的剥离强度为 3.06 和 2.64 kN/m, 均高于 EP1, 但随着 SCP-DOPO 添加量 (12%、16%) 的继续增加, EP4 和 EP5 剥离强度 (2.38 和 2.27 kN/m)

逐渐降低,黏结性能下降。这可能是因为,少量 SCP-DOPO 的引入增加了体系中活泼官能团的含量,且在环氧基的开环和固化过程中会产生大量羟基和醚键等活性结构,所以体系交联度增加,黏结性能提高^[33];当 SCP-DOPO 添加量超过一定值后,改性 EP 的自由体积增大,导致 EP 和被黏结材料之间有效接触面积减小,在拉力作用下 EP 与被黏结材料界面之间发生脱黏现象,且 SCP-DOPO 添加量越高,这种现象越明显。

3 结论

本文设计并合成了一种星状阻燃剂,制备了改性 EP,并对其热稳定性、阻燃性能和黏结性能进行相关测试,结论如下:

(1) SCP-DOPO 的添加可以促进 EP 成炭,改性 EP 热失重速率明显下降,燃烧后的残炭量增加。600 °C 时,EP2、EP3、EP4 和 EP5 残炭量较 EP1 分别同比提高 5.2%、8.8%、9.6% 和 10.9%。

(2) 改性 EP 燃烧时,SCP-DOPO 通过气相阻燃和凝聚相阻燃协同作用提高了 EP 的阻燃性,当 SCP-DOPO 添加量为 8% 和 12% 时,制备的 EP3 和 EP4 对应残炭的石墨化程度提高,表现出良好的成炭能力,其中 EP3 成炭效果最好。

(3) 当 SCP-DOPO 添加量为 8% 和 12% 时,制备的 EP3 和 EP4 的 UL-94 测试为 V-0 级,LOI 分别达到 31.1% 和 31.6%,阻燃效果优异。

(4) 添加适量 SCP-DOPO 有利于增强 EP 的黏结性能,当 SCP-DOPO 添加量为 4% 和 8% 时,制备的 EP2 和 EP3 的剥离强度均高于 EP1。

本文制备的具有优异黏结性能和阻燃性能的星状 SCP-DOPO 阻燃剂,可以为 EP 在航空航天用阻燃复合材料方面提供参考。SCP-DOPO 对 EP 综合力学性能的影响还需要进一步探索,以拓宽 EP 的应用领域。

参考文献:

- [1] CHEN W X, LIU H B, YAN Q M, *et al.* Straightforward synthesis of novel chitosan bio-based flame retardants and their application to epoxy resin flame retardancy[J]. *Composites Communications*, 2024, 48: 101949.
- [2] GOU B, ZHOU J A, XU H S, *et al.* Epoxy polymer using tannic acid as the green crosslinker, exhibiting globally enhanced mechanical, insulating and thermally conductive properties[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2023, 191: 1-11.
- [3] PENG X L, LIU Q Y, WANG D H, *et al.* A hyperbranched structure formed by *in-situ* crosslinking of additive flame retardant endows epoxy resins with great flame retardancy improvement[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109162.
- [4] YE G F, HUO S Q, WANG C, *et al.* Durable flame-retardant, strong and tough epoxy resins with well-preserved thermal and optical properties via introducing a bio-based, phosphorus-phosphorus, hyperbranched oligomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 207: 110235.
- [5] ISHAK A, LONGUET C, OTAZAGHINE B, *et al.* Synthesis of novel reactive flame retardant to improve fire resistance and mechanical properties in epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 228: 110925.
- [6] LUO L, ZHANG F H, LENG J S. Shape memory epoxy resin and its composites: From materials to applications[J]. *Research*, 2022, 2022: 1-25.
- [7] MIN F S, WEI L J, DING X G, *et al.* Research on the synergistic flame retardation of epoxy resin through surface-modified aluminum diethylphosphinate in conjunction with DOPO and CFA[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 201: 980-983.
- [8] ZHENG P L, ZHAO H H, LIU Q Y. P/N synergistic integrated flame retardants with instant cross-linking at high-temperature for flame retardancy and impact resistance of epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 225: 110817.
- [9] VENU G, JAYAN J S, SARITHA A, *et al.* Thermal decomposition behavior and flame retardancy of bioepoxies, their blends and composites: A comprehensive review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 162: 1-20.
- [10] ZHOU J, GUO Y, CHEN Z W, *et al.* A synthesized P/N/S oligomer flame retardant to construct superior flame-retardant, transparent, and mechanical properties epoxy resin[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 40: 102201.
- [11] YANG C, XIA X N, XIAO Y L, *et al.* Degradable, intrinsically flame-retardant, low-water-absorbing vanillin-derived epoxy thermoset with a Schiff base structure[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 221: 110666.
- [12] PENG Z G, LYU F L, FENG Q, *et al.* Enhancing the CO₂-H₂S corrosion resistance of oil well cement with a modified epoxy resin[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 326: 1-10.
- [13] ZHENG P L, ZHAO H H, ZHOU Y M, *et al.* P/N-containing SiO₂ flame retardant particles formed by *in-situ* hydrolysis for significantly improve the flame retardancy and toughness of epoxy resins[J]. *Composites Communications*, 2024, 49: 101989.
- [14] TIAN Z S, WANG Y Q, HOU X L. Review of chemical recycling and reuse of carbon fiber reinforced epoxy resin composites[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1021-1045.
- [15] KANG N, MA X L, ZHANG Y H, *et al.* A biphosphophenanthrene structure intumescent flame retardant with superior smoke suppression performance for epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 221: 110672.
- [16] ZHANG Y, LI J M, WU X X, *et al.* Simultaneously reinforcing and toughening of shape-memory epoxy resin with carboxylated lignosulfonate: Facile preparation and effect mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217: 243-254.
- [17] TANG W, ZHU H, XI W, *et al.* Cage-shaped octaphenyl silsesquioxane with micro-nano dispersibility for strengthening intumescent flame retardancy in polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(22): 1-12.
- [18] CUI Y Y, PAN H W, XU Z S, *et al.* Synergistic effects of silicon based material with intumescent flame retardant in thermoplastic polyurethane: Pre-polymerization and dynamic vulcanization based facile approach[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(7): 1-11.
- [19] MU X W, JIN Z Y, CHU F K, *et al.* High-performance flame-retardant polycarbonate composites: Mechanisms investigation and fire-safety evaluation systems establishment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 238: 1-14.
- [20] WANG C, HUO S, YE G F, *et al.* A P/Si-containing

- polyethylenimine curing agent towards transparent, durable fire-safe, mechanically-robust and tough epoxy resins[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 1-13.
- [21] FAN W X, LI Z F, YANG Z, *et al.* Improving the curing and flame retardancy of epoxy resin composites by multifunctional Si-containing cyclophosphazene derivatives[J]. RSC Advances, 2022, 12(22): 13756-13764.
- [22] HE S Y, CHI C, PENG C H, *et al.* A novel P/N/Si-containing vanillin-based compound for a flame-retardant, tough yet strong epoxy thermoset[J]. Polymers, 2023, 15(10): 1-19.
- [23] The State Bureau of Quality and Technical Supervision). Adhesive T peel strength test method flexible material to flexible material: GB/T 2791—1995[S]. Beijing: China Standards Press (中国标准出版社), 1995: 2.
- [24] QU L J, SUI Y L, ZHANG C L, *et al.* Compatible cyclophosphazene-functionalized graphene hybrids to improve flame retardancy for epoxy nanocomposites[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 155: 1-12.
- [25] WANG P, CAI Z. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: Thermal stability, flame retardancy and mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 138-150.
- [26] HUO S Q, SONG P A, YU B, *et al.* Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 1-36.
- [27] ZHANG W, ZHOU M, KAN Y, *et al.* Synthesis and flame retardant efficiency study of two phosphorus-nitrogen type flame retardants containing triazole units[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 208: 110236.
- [28] WANG P, YANG F S, LI L, *et al.* Flame-retardant properties and mechanisms of epoxy thermosets modified with two phosphorus-containing phenolic amines[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(37): 1-14.
- [29] 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.
- [30] ZHANG C (张晨), LI X T (李笑甜), DING M H (丁明惠), *et al.* Preparation and properties of PhN-DOPO modified epoxy resin[J/OL]. Fine Chemicals (精细化工), 2024. DOI: 10.13550/j.jxhg.20230877.
- [31] HE K Q (何楷强), ZHU S M (朱思敏), LI Y H (李英辉), *et al.* Research progress of DOPO derivatives synergistic flame retardant epoxy resin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(11): 2522-2530.
- [32] LIU J, QI P, MENG D, *et al.* Eco-friendly flame retardant and smoke suppression coating containing boron compounds and phytic acids for nylon/cotton blend fabrics[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 186: 1-11.
- [33] MOHD M M S, ITAM Z, BEDDU S, *et al.* Flame retardant coatings: Additives, binders, and fillers[J]. Polymers, 2022, 14(14): 1-33.

(上接第 1932 页)

- [7] LIU X, TENG R, FU C L, *et al.* Design and synthesis of a robust and multifunctional superhydrophobic coating with a three-dimensional network structure on a paper-based material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(28): 37111-37121.
- [8] WAN J M, XU J, ZHU S Y, *et al.* Eco-friendly superhydrophobic composites with thermostability, UV resistance, and coating transparency[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(51): 61681-61692.
- [9] IULIANO M, CIRILLO C, FIERRO F, *et al.* Titania nanoparticles finishing for smart leather surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 1-5.
- [10] GAIDAU C, PETICA A, IGNAT M, *et al.* Preparation of silica doped titania nanoparticles with thermal stability and photocatalytic properties and their application for leather surface functionalization[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10(7): 985-1000.
- [11] FAN J, ZHANG M R, LIU J, *et al.* Green synthesis of silver-titanium dioxide nanoparticles using chestnut extract for the preservation of leather artifacts[J]. Journal of Cultural Heritage, 2024, 69: 86-93.
- [12] YOUNIS A B, HADDAD Y, KOSARISTANOVA L, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles: Recent progress in antimicrobial applications[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2023, 15(3): 1-25.
- [13] WANG H, WANG Y Y, FU F B, *et al.* Controlled preparation of lignin/titanium dioxide hybrid composite particles with excellent UV aging resistance and its high value application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 371-379.
- [14] XU J C, ZHANG T, JIANG Y, *et al.* Synthesis of microcrystalline cellulose/TiO₂/fluorine/styrene-acrylate coatings and the application for simulated paper cultural relic protection[J]. Cellulose, 2020, 27: 6549-6562.
- [15] DENG F F, GUAN Y, SHI Z Q, *et al.* The effect of dopamine modified titanium dioxide nanoparticles on the performance of poly(vinyl alcohol)/titanium dioxide composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 150: 120-127.
- [16] WANG Y D, YAO D D, ZHENG Y P. A review on synthesis and application of solvent-free nanofluids[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019, 2: 608-625.
- [17] LIU M, QIN H M, CHEN Y, *et al.* Recent progress of functional solvent-free nanofluids: A review[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(32): 41766-41787.
- [18] YU Q, QIN Y, HAN M Y, *et al.* Preparation and characterization of solvent-free fluids reinforced and plasticized polylactic acid fibrous membrane[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 122-131.
- [19] MA J Z, MA L, ZHANG L, *et al.* Bio-based waterborne poly (vanillin-butyl acrylate)/MXene coatings for leather with desired warmth retention and antibacterial properties[J]. Engineering, 2024, 36: 250-263.
- [20] LEI K X (雷凯鑫), YANG L (杨璐). A study on the mechanism of photo-oxidation of leather relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology (文物保护与考古科学), 2024, 36(4): 40-49.