

综述

DOPO 衍生物协效阻燃环氧树脂的研究进展

何楷强, 朱思敏, 李英辉, 郑斌*

(中国消防救援学院 消防工程系, 北京 102200)

摘要: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物凭借丰富的 P—H 键和气相阻燃性能, 在环氧树脂的阻燃处理中受到青睐。然而, DOPO 的添加会对材料的机械强度等性能产生影响。随着对环氧树脂阻燃性能与整体性能的平衡性要求越来越高, 构建复合体系更利于维持材料的整体性能指标。该文根据有效组分不同, 围绕 DOPO-N、DOPO-P、DOPO-S、DOPO-Si、DOPO-C 和 DOPO-生物基, 综述了近 5 年来 DOPO 衍生物协效阻燃环氧树脂的研究进展。重点讨论了改性后复合材料的阻燃性能和力学性能指标。尽管大量的 DOPO 衍生物已被设计用于环氧树脂的阻燃, 但仍有一些问题需要关注, 如生产工艺复杂、阻燃机理不明确和环境安全评估体系不完善等。通过化学结构调控技术, 以更小负载量赋予环氧树脂更好的环保性与经济性, 是 DOPO 衍生物的发展趋势。

关键词: 环氧树脂; DOPO; 协同阻燃; 力学性能; 机理

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1186-11

Research progress on the synergistic flame retardancy of DOPO-based derivatives in epoxy resins

HE Kaiqiang, ZHU Simin, LI Yinghui, ZHENG Bin*

(Department of Fire Engineering, China Fire and Rescue Institute, Beijing 102200, China)

Abstract: 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and its derivatives have attracted significant attention in the realm of flame retardancy treatments for epoxy resin due to their abundant P—H bonds and gas-phase flame retardant properties. However, the addition of DOPO will have an effect on the mechanical strength and other properties of the material. With the increasing demand for a balance between flame retardancy and overall performance of epoxy resins in modern society, the construction of composite systems is beneficial for maintaining the overall performance indexes of the materials. Herein, the research progress on DOPO-based derivatives synergistic flame retardants for epoxy resins in recent five years was reviewed based on the difference of effective components, such as DOPO-N, DOPO-P, DOPO-S, DOPO-Si, DOPO-C, and DOPO-bio-based materials, with the flame retardancy and mechanical properties specifically discussed. It was pointed out that although a large number of DOPO derivatives were designed for flame retardancy in epoxy resins, there were still a few concerns that need to be addressed, such as complex production processes, unclear flame retardant mechanisms, and incomplete environmental safety assessment systems. The development trend of DOPO derivatives should be focused on chemical structure modification techniques to impart better environmental and economic properties to epoxy resins with smaller loading amounts.

Key words: epoxy resins; DOPO; synergistic flame retardant; mechanical properties; mechanism

环氧树脂 (EP) 凭借其优异的绝缘性和耐磨性已广泛应用于电子、航空航天和高性能涂料等

领域^[1-3]。但未经处理的 EP 高度易燃, 如常见的双酚 A 型 EP 的极限氧指数 (LOI) 仅为 19.8%^[4]。EP

收稿日期: 2024-04-11; 定用日期: 2024-06-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240299

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFC3010202); 中国消防救援学院院级科研项目 (XFKYB202307); 中国消防救援学院博士科研启动基金 (XFKBQ202304)

作者简介: 何楷强 (1992—), 男, 讲师, E-mail: he_kai_qiang@163.com。联系人: 郑斌 (1981—), 副教授, E-mail: 53090025@qq.com。

燃烧会释放大量的有毒烟雾和热量, 对人类生命财产造成巨大的危害^[5]。因此, 亟需对 EP 进行阻燃处理。

近年来, 研究人员开发了一系列无卤阻燃剂, 其中, 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物具有高阻燃效率和低毒性, 是 EP 体系的高性能磷阻燃剂^[6-8]。DOPO 阻燃剂的引入虽可提高 EP 的阻燃性能, 但其添加量较高时通常会降低 EP 的机械性、透明度、抗老化等性能^[9], 原因在于 DOPO 倾向于聚集和增塑。DOPO 与 Si、N、S 等多种阻燃元素的协同阻燃作用能进一步提高阻燃剂的阻燃效率, 并兼顾材料的其他性能要求^[10-12]。

本文将阐述 DOPO 阻燃 EP 的调控策略, 围绕阻燃性能与力学性能的平衡, 重点综述近 5 年来 DOPO 衍生物阻燃 EP 的研究进展, 以添加的有效阻燃组分为依据, 划分为 DOPO-N、DOPO-P、DOPO-S、DOPO-Si、DOPO-C、DOPO-生物基、DOPO-多元等协效阻燃体系 (图 1)。最后, 对未来 DOPO 衍生物阻燃剂在 EP 中的应用前景进行展望。

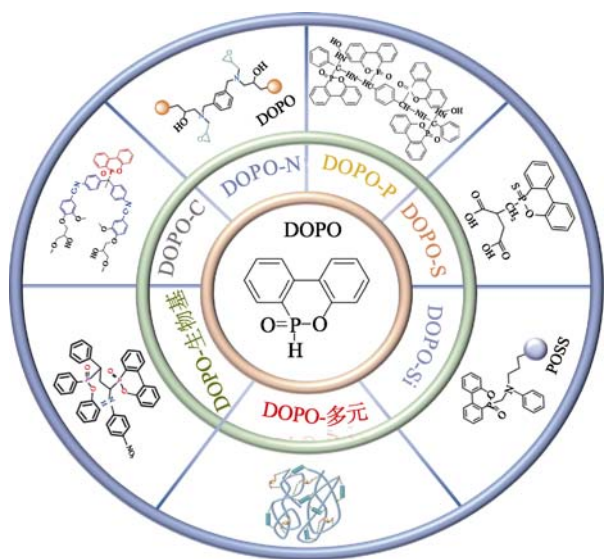


图 1 DOPO 衍生物的分类
Fig. 1 Classification of DOPO derivatives

1 DOPO 阻燃 EP 调控策略

EP 的燃烧是一个多阶段过程。固化的 EP 通常在 300 °C 左右开始分解, 随后表现出强烈的燃烧行为, 并伴随着大量的热量、可燃挥发物和烟雾, 直到火焰熄灭并留下一定量的焦渣^[13]。

大量可燃气体的产生是 EP 燃烧的直接原因之一。DOPO 对 EP 的阻燃作用主要通过 2 个途径实现: 气相阻燃和凝聚相阻燃^[6], 气相阻燃是主要途径。DOPO 的气相阻燃包括化学气相阻燃和物理气相阻燃。在化学气相阻燃过程中, 高聚物燃烧产生大量

的自由基, 如 $H\cdot$ 和 $\cdot OH$ 是维持连续燃烧所必需的, 而在含磷 (P) 阻燃 EP 体系中, 阻燃剂热分解产生的 $PO\cdot$ 、 $PO_2\cdot$ 和 $HPO\cdot$ 等自由基可以捕获 $H\cdot$ 和 $\cdot OH$, 有效地熄灭火焰。DOPO 中磷氧自由基的形成比磷酸盐产物的形成更容易, 意味着在气相中将更多地消耗 DOPO 中的 P^[14]; 物理气相阻燃则是 DOPO 热解产生更多的不可燃气体 (H_2O 和 CO_2 等) 可以稀释 O_2 和可燃气体。DOPO 的凝聚相阻燃主要是通过一些含 P 化合物分解产生的磷酸和多磷酸保护聚合物表面, 并形成防止氧气渗透的熔融黏合剂层, 该过程可显著限制高热情况下 EP 的熔融滴落速度, 从而控制火焰和燃烧的蔓延^[15]。

不同的添加方式及合成路线对 DOPO 衍生物的阻燃性有显著的影响。DOPO 衍生物阻燃 EP 可通过反应型与非反应型技术路线来实现。非反应型 DOPO 衍生物成本较低、适用性更广, 但在复杂环境下可能从 EP 中浸出, 导致复合材料结构损坏和性能损失; 反应型 DOPO 衍生物结构稳定, 但成本较高、调控技术更难。尽管如此, 越来越多的研究仍聚焦于反应型 DOPO 衍生物^[11,16]。由于活性 H 的存在, DOPO 及其衍生物可与多种缺电子环氧单体反应, 包括 EP、双马来酰亚胺、对苯二甲酸和亚胺等^[17]。在大分子链中引入 DOPO 基团, 可得到阻燃性能更好、附着力更强、热氧化稳定性更优的聚合物。目前, 单一 DOPO 引入 EP 体系的技术已十分成熟, 但 DOPO 分子较大, 在体系中容易出现分散不均或无法溶解等问题。可通过聚合、共价接枝和超支化等技术在 DOPO 中引入新的有效组分^[18], 目前, 聚合技术应用最广泛, 在需要更高精度控制阻燃性能时, 接枝与超支化技术成为可能的技术手段。反应型 DOPO 衍生物的协同作用同时发生在凝聚相阻燃和气相阻燃中。P 促进了交联结构的形成, 与增加熔体黏度的纳米填料一起促进了聚合物的炭化过程。其他有效组分的引入也在一定程度上促进了燃烧的气相淬灭。以常见的 P-N (氮) 体系为例, 添加 N 后, 强化了燃烧过程中 P 基、氮 (N) 基自由基和不燃气体的释放, 稀释了可燃性气体的浓度, 同时生成的三氮基化合物和多磷酸促进了蜂窝状炭的形成, 为聚合物提供了热稳定的保护层^[19]。

综上, 在 DOPO 磷原子周围引入不同的取代基, 可改变 DOPO 的热解途径, 强化气相和凝聚相阻燃效应, 已成为提高 EP 阻燃性的有效途径。但任何化合物的添加势必会影响到 EP 的固有性质, 如耐候性、透明度、玻璃化转变温度 (T_g)、力学强度等。

2 DOPO 衍生物协效阻燃 EP 研究进展

目前, 受关注较高的有效组分主要包含 N、P、

S、Si、C 以及生物基。以下依次讨论不同组分与 DOPO 结合后用于 EP 阻燃领域的优点与不足。

2.1 DOPO-N 协效阻燃体系

N 系阻燃剂是常见的协效阻燃剂，其阻燃机理以气相为主，但单一组分的有机氮或无机氮对 EP 的阻燃效果均有限。含 N 和含 P 阻燃剂的组合使用常用来生产膨胀型阻燃剂 (IFR)。合成的复配阻燃剂是由丰富的碳源、酸源和气体源组成，在燃烧时表现出气相-凝聚相两相阻燃效应^[20]。与单一的 DOPO 体系或氮系相比，通常能在不降低力学性能的前提下获得更高的阻燃效率^[21]。

崔景腾等^[22]以对苯二甲醛、对苯二胺和 DOPO 为原料，采用“一锅法”合成了 P-N 高效阻燃剂 (PABD)。当 EP 中添加质量分数 7% 的 PABD 时，改性 EP 的 UL-94 测试达到 V-0 级，LOI 高达 35.5%，热释放峰值 (PHRR) 和总释放热值 (THR) 相较纯 EP 分别下降 24.8% 和 28.2%；拉伸强度可达 65.70 MPa，比纯 EP (57.00 MPa) 提高 15.3%。

LIU 等^[23]利用 DOPO 与特种四官能团环氧树脂 AG-601 合成了反应型阻燃剂 (FREP) (图 2a)，再掺入 EP 中，得到了阻燃材料 EP/FREP。并采用高耐热性双马来酰亚胺 (BDM) 对 EP/FREP 进行改性，制备了 EP 阻燃体系 EP/FRDM-x (x% 为 FRDM 的质量分数)。在阻燃性能方面，EP/FRDM-3 的 LOI 提高至 38.2%，UL-94 测试达到 V-0 级，THR 显著下降，残炭率明显上升。阻燃性能的提高是因为，FREP 和 BDM 降解会产生磷氧自由基和氮自由基，促进了 FRDM 中侧基的重排、环化和交联反应，产生更大的分子片段。EP/FRDM-3 的冲击强度达到峰值 26.42 kJ/m² (图 2b)。这得益于 EP/FRDM 发生了内链膨胀反应，增加了分子链之间的长度，降低了交联密度，提高了分子链的韧性，使阻燃材料具有优异的弯曲和冲击强度。

XU 等^[19]以 DOPO、2-氨基苯并咪唑和 3-硝基苯甲醛为原料，合成了 P/N-衍生阻燃剂 (DOPO-BNM)，将其引入到 EP 中，制备了复合材料 EP/DOPO-BNM。其中，EP/8%DOPO-BNM (DOPO-BNM 质量分数为 8%) 样品在 UL-94 测试中通过了 V-0 级，LOI 增至 32.5%。与纯 EP 样品相比，EP/8%DOPO-BNM 样品的 PHRR、THR、最大平均热排放率 (MARHE)、总烟雾产生率 (TSP) 和平均有效燃烧热 (AEHC) 分别降低了 13.0%、28.8%、17.5%、47.9% 和 34.5%，样品的残炭量增加了 41.2%。在燃烧过程中，DOPO-BNM 降低了挥发物的燃烧程度，也促进了煤焦的形成。此外，EP/DOPO-BNM 的抗拉强度和抗弯强度略高于纯 EP， T_g 略微降低。

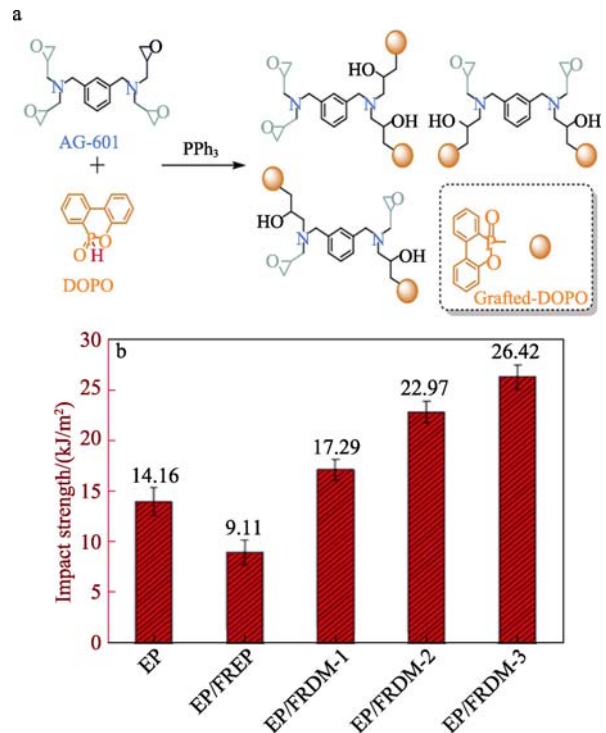


图 2 FREP 的合成示意图 (a); EP、EP/FREP 和 EP/FRDM-x 的冲击强度 (b)^[23]

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of FREP (a); Impact strength of EP, EP/FREP and EP/FRDM-x (b)^[23]

尽管 DOPO 与 N 协同阻燃 EP 效果优异，但部分 DOPO-N 阻燃剂的加入会显著改变聚合物的加工性能，如熔体黏度和流变特性，可能会加大注塑、挤出等加工工艺的难度。

2.2 DOPO-P 协效阻燃体系

含磷阻燃剂本身具有高效阻燃、低毒和环境友好等优点，其在热分解过程中生成偏磷酸和聚偏磷酸等强酸后，可促进材料脱水成炭。将 DOPO 与其他含磷有机物进行结构重组，可进一步提高 EP 的阻燃性能，尤其是强化成炭过程^[24]。

LUO 等^[25]采用“一锅法”成功合成了多 DOPO 基反应型阻燃剂 (DZH)，以其为阻燃剂、4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 为固化剂，得到 EP/DZH-x (x% 为 DZH 质量分数)。EP/DZH-5 的 LOI 增至 35.3%，UL-94 测试达到 V-0 级，其 PHRR 和峰值产烟率 (SPR) 比纯 EP 分别降低了 44.1% 和 24.3%。EP/DZH-x 优异的阻燃性能归因于其气相和凝聚相的双重阻燃机理。其中，EP/DZH-3 的抗拉强度和抗拉模量分别由 EP 的 79.5 MPa 和 1.26 GPa 提高至 91.0 MPa 和 1.76 GPa。

GAO 等^[9]通过四步法合成了双 DOPO 型环氧树脂复合材料 (DOPO-EP)，在磷质量分数仅为 0.45% 时，复合材料获得 33.1% 的 LOI 和 V-0 级的 UL-94 等级。与纯 EP 相比，由质量分数 10% 双 DOPO 型阻燃剂制备的 DOPO-EP 拉伸强度和冲击强度分别

提高了 13.4% 和 37.6%; 当 EP 中添加质量分数 20% 的双 DOPO 型阻燃剂再固化后, 改性后 EP 的抗拉强度高达 102.2 MPa, 较纯 EP 提高了 35.3%, 且韧性不受影响。DOPO-EP 的抗拉强化作用来源于 π - π 键堆积和氢键作用, 韧性的提高是由于柔性脂肪族间隔层和交联密度的降低 (图 3)。同时, 在引入 DOPO-EP 后观察到自由体积减少, 这是模量提高的原因。DOPO-EP 的加入也降低了羟基浓度, 导致较低的介电常数和介电损耗正切线。

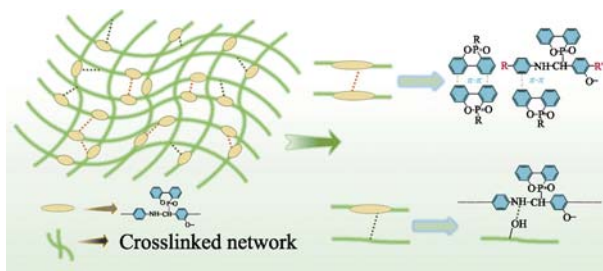


图 3 含 DOPO-EP 交联网络中 π - π 堆积效应和氢键的示意图^[9]
Fig. 3 Schematic diagram of π - π stacking effect and hydrogen bonding in DOPO-EP-containing crosslinked network^[9]

HE 等^[11]合成了一种含磷阻燃剂 6-[3-(2-羟基苯基)丙基]二苯并[1,2]氧磷-6-氧化物 (HP-DOPO), 其作为 EP 的多功能添加剂展现出优异的阻燃性、透光性、机械增强性和抗老化性。由质量分数 5% 的 HP-DOPO 制备的 EP 复合材料 (EP/5%HP-DOPO) 的 LOI 高达 35.6%, UL-94 测试为 V-0 级。HP-DOPO 可有效抑制热量和烟雾的释放。与纯 EP 相比, EP/5%HP-DOPO 表现出优异的机械性能, 拉伸强度和冲击强度分别提高了 27.9% 和 56.2%。此外, 在没有牺牲 EP 透明度的情况下, HP-DOPO 还加速了固化过程, 获得了抗老化性能。

与 DOPO 相比, DOPO-P 的协同阻燃提高了体系的磷含量, 但 EP 复合材料中 P 含量增加时, 大量的极性基团容易出现团聚现象, 导致材料因应力集中产生裂纹^[26]。由于多磷化合物在 EP 中的溶解度较低, 为获得更优的性能指标, 多磷体系需先与 EP 进行反应。ZILBERMAN 等^[27]研究发现, DOPO 在 EP 链上的悬垂位置对气相阻燃的影响显著。因此, 如何精准控制 DOPO 在 EP 链上的位置将是新的挑战。

2.3 DOPO-S 协效阻燃体系

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物 (DOPS) 是由 DOPO 衍生出的物质, 将 DOPO 中 O—P=O 键置换成 O—P=S 键, 便合成了 DOPS。作为阻燃剂, DOPS 中同时含有 P 和 S, 两者之间存在协同阻燃效应, 可进一步提高 EP 的阻燃效果^[8]。

叶小林等^[28]研究发现, 在 EP 中添加等量的 DOPO 和 DOPS 后, EP/DOPS 的残炭量和阻燃性能均优于 EP/DOPO。一方面, 含 S 的化合物在高温下可释放出 H₂SO₄ 等强酸, 促进了基材脱水成炭, 增强凝聚相阻燃作用; 另一方面, P—H 的反应活性增强, 使其更容易与不饱和基团发生加成反应^[29]。

MA 等^[30]将 6H-二苯并[*c,e*][1,2]氧亚磷-6-硫化物与衣康酸 (ITA) 进行反应, 合成了 P-S 阻燃剂 (SPMS), 其合成示意图见图 4a, 再将其与聚磷酸铵 (APP) 结合, 用于 EP 的阻燃处理。与纯 EP 相比, 由质量分数 20% SPMS-APP 制备的 EP 复合材料的 PHRR、THR、SPR 和总产烟率 (TSR) 分别降低了 82%、30%、94% 和 84%。阻燃剂降解产生了磷酸、次亚磷酸酯等磷酸酸和不燃气体, 与分解基质发生酯化脱水反应, 促进了炭层的形成, 并在炭层中充满不燃气体。锥形量热测试后 SPMS/APP-EP 的数码和内、外表面 SEM 图见图 4b。从图 4b 可以看出, 熔融状态下的炭层膨胀发泡, 反应接近完成时, 体系固化形成多孔泡沫炭层; 力学性能方面, P-S 组合对 EP 的力学性能起到显著的增强和增韧作用, EP 复合材料的拉伸强度从纯 EP 的 39.16 MPa 提高至 49.78 MPa。

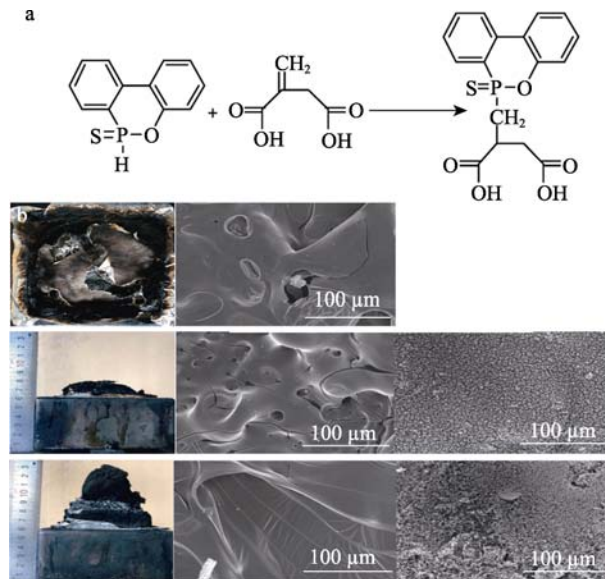


图 4 SPMS 的合成示意图 (a); 锥形量热测试后 SPMS/APP-EP 的数码和内、外表面 SEM 图 (b)^[30]
Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of SPMS (a); Digital, inner, and outer surface SEM images of SPMS/APP-EP after cone calorimetry test (b)^[30]

QI 等^[31]以三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯 (THEIC)、马来酞酐 (MAH) 和 DOPS 为原料, 通过酯化反应合成了 DOPS 三嗪三酮阻燃剂 (DOPS-THEIC), 将其用于 EP 的阻燃。结果表明, 在 EP 中掺入质量分数 12.5% 的 DOPS-THEIC, EP 复合材料的 LOI 显著提

高至 32.8%，UL-94 测试达到 V-0 级。与纯 EP 相比，PHRR、THR 和质量损失率（MLR）分别降低了 74.1%、32.4% 和 52.6%。EP/DOPS-THEIC 的弯曲强度较纯 EP 明显提高，其中添加质量分数 2.5%、7.5% 和 12.5% DOPS-THEIC 的 EP 复合材料的弯曲强度分别提高了 50.6%、47.0% 和 37.4%，但拉伸和缺口冲击强度略有下降。

DOPO 与 S 协同阻燃时，虽然可有效提高 EP 的阻燃性能，但 S 的加入不可避免会增加材料的毒性。尽管 DOPO 本身具有较低的毒性，但 S 的引入会导致复合材料在燃烧时产生一些对人体有害的化合物，如 SO_2 、 H_2S 等，这限制了 DOPO 与 S 协同阻燃在某些对安全性要求较高领域的应用。

2.4 DOPO-Si 协同阻燃体系

Si 阻燃改性 EP 具有增韧和耐温的特性，但其 LOI 偏低，而 DOPO 改性 EP 的 LOI 高，但其力学性能较低。为了满足工程应用对 EP 阻燃安全性和力学性能的要求，P-Si 协同阻燃可得到综合性能优异的改性 EP^[32]。硅氧烷类化合物是典型的有机硅阻燃剂，热释放量少、没有滴落，在燃烧过程中可通过凝聚相阻燃，促进材料表面形成良好的炭层；同时可抑制材料内部小分子产物的扩散，达到良好的抑烟效果，通常与 DOPO 进行 EP 的协同阻燃^[33-34]。

曹东风等^[35]以聚苯基丙基硅氧烷和 10-(2,5-二羟苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物为载体，通过化学接枝将 Si、P 引入到 EP 中，制得了硅改性 EP（B-30）、磷改性 EP（P-27）和硅磷双改性 EP（B-P）。结果表明，B-P 的 LOI 和 UL-94 等级分别为 30.1% 和 V-1 级，高于 B-30，但低于 P-30。尽管点燃与火焰传播改善效果低于 P-27，但 B-P 的 HRR 和 THR 显著下降，TSR 也降低，B-P 继承了 B-30 的抑烟性和 P-27 的高 LOI。

张艳勇等^[36]将硅烷偶联剂与 DOPO 进行反应，合成了含 Si、P 阻燃剂（DOPO-Si），将 DOPO-Si 通过共混和接枝改性引入到 EP 中。将质量分数 5% 的 DOPO-Si 和 EP 共混制备的 EP 复合材料可通过 UL-94 垂直燃烧的 V-0 级，LOI 达到 34.8%，拉伸强度为 70.5 MPa，比纯 EP 提高了 22.6%；以接枝方式引入 DOPO-Si 时，由质量分数 5% DOPO-Si 制备的 EP 复合材料也可达到 V-0 级，LOI 高达 35.1%。DOPO-Si 共混和接枝改性均可提升 EP 阻燃性能，同时力学性能也有不同程度的提升。但与纯 EP 相比， T_g 下降，下降的幅度顺序为共混>接枝，因此，在实际应用中要根据需求灵活选取添加方式。

低聚倍半硅氧烷（POSS）是一种高性能无机硅系增强材料，将其通过共聚、接枝或共混的方式引

入到 EP 中，能显著改善材料的力学性能^[37]。HU 等^[34]以八-N-苯基氨基丙基 POSS（Octa-NAPA-POSS）、DOPO 和多聚甲醛为原料，通过 Kabachnik-Fields 反应合成了 Octa-DOPO-POSS（图 5a）。将其用于 EP 的阻燃，制备了固化 EP 复合材料 EP-n（n 为 Octa-DOPO-POSS 质量分数）。Octa-DOPO-POSS 的加入在不削弱 EP 力学性能的前提下，显著提高了 EP 的热性能、阻燃性能和防潮性能。EP-5 的 LOI 提高至 33.9%，UL-94 测试达到 V-0 级，THR 和 PHRR 显著降低。苯环和磷菲等刚性结构增加了 EP 的刚性，使其变脆。但 POSS 笼结构可增加分子链段之间的自由体积，使分子的自由运动受到较少的限制。当施加力时，能量可更好地传递到链上，并被立方 POSS 核心结构吸收，因此，Octa-DOPO-POSS 的加入使固化后的 EP 复合材料的断裂伸长率高于其他 EP 材料〔图 5b，其中 EP-POSS 为由质量分数 5% 的 Octa-NAPA-POSS 制备的 EP；EP-(D+P) 为由质量分数 4.4% 的 DOPO 和质量分数 0.6% 的 Octa-NAPA-POSS 制备的 EP〕。

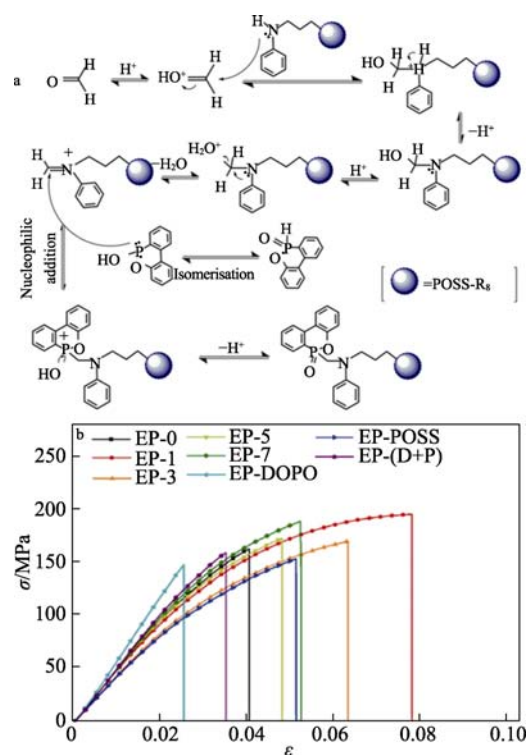


图 5 Octa-DOPO-POSS 合成过程示意图 (a) 及固化 EP 复合材料的应力 (σ)-应变 (ε) 曲线 (b)^[34]

Fig. 5 Schematic diagram of synthesis process of Octa-DOPO-POSS (a) and stress (σ)-strain (ε) curves of cured EP composites (b)^[34]

DOPO-Si 协同阻燃体系在实际应用中存在潜在的缺点：部分 Si 化合物，如 POSS 通常粒径较小，若不经特殊处理，难以在聚合物基体中均匀分布；

含硅化合物在加工过程中需控制适宜的温度以防止结构破坏, 两者协同使用时对加工条件提出了更高的要求; 对用于电子电气场景的材料, Si 的存在可能会影响材料的电学性能, 如介电性能。

2.5 DOPO-C 协效阻燃体系

碳系阻燃剂可通过促进成炭、增强有机炭层、改善熔滴的方式降低 EP 的 PHRR 及 MLR, 同时其与材料的相容性也较好。炭层阻燃抑烟的优势是炭层的隔热效果使热难以穿透凝聚相; 完整的炭层可阻止氧气进入燃烧区域; 完整的炭层可阻止降解生成的气态或液态产物溢出材料表面^[38-39]。DOPO 可与含有 C=C、C=N、C=O 等结构的固化剂或环氧基单体反应, 参与 EP 体系的固化过程, 形成 P—C 键型 DOPO 阻燃 EP。P—C 键热稳定良好, 表现出~272 kJ/mol 的典型键能, 虽然其键能低于 P—O (360 kJ/mol) 和 P—N (290 kJ/mol), 但碳取代基不是很好的离去基团, P—C 键的水解可促进生物降解, 减

少后续可能的环境危害^[40-41]。

P—C 键常见的合成方法有 Michael 加成、Arbuzov 重排、Friedel-Crafts 反应、自由基加成和 Pudovik 反应等^[41]。Friedel-Crafts 反应多见于 DOPO 的改性, 帮助合成磷—芳香碳键。该过程需通过三氯化磷和路易斯酸形成 DOPO-Cl 前驱体或通过氯化铝提供路易斯酸。WANG 等^[42]将二缩水甘油醚双酚 F 环氧树脂 (DGEBF) 先与含芳香亚胺的 DOPO 反应型阻燃剂 (DOPO-AI) 反应, 再与 DDM 固化。如图 6 所示, 当 DOPO-AI 的质量分数为 20% 时, 制备的复合材料 EP/20DOPO-AI 呈良好的阻燃性能 (LOI 为 35.4%, UL-94 测试达 V-0 级)。尽管交联密度远低于 EP, 复合材料 EP/20DOPO-AI 的机械性能和热力学性能得到了改善, 与 EP 相比, 其拉伸强度和储能模量分别提高了 13% 和 5%, 同时保持了 T_g 和断裂伸长率。DOPO 和芳香亚胺的高刚性是 EP/20DOPO-AI 力学性能提高的原因。

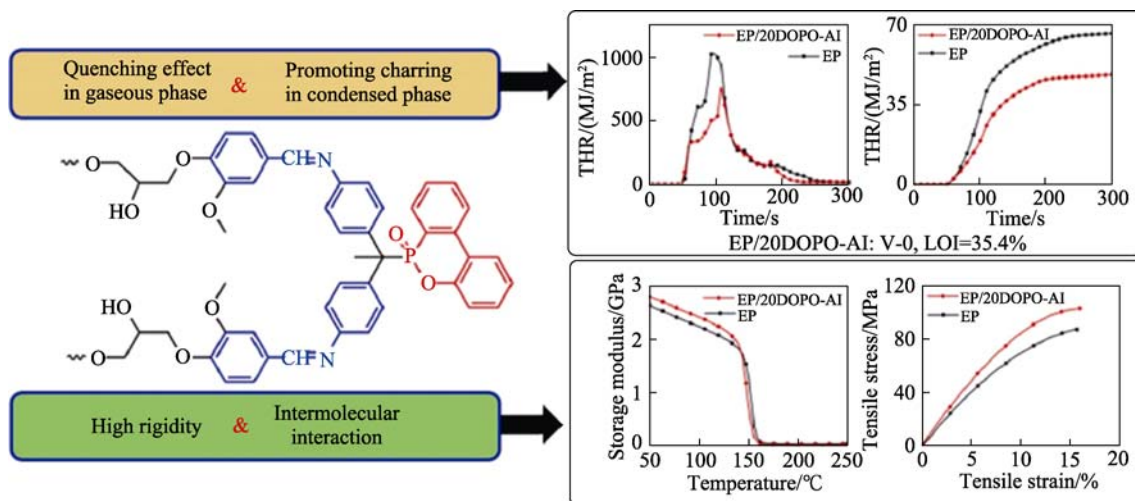


图 6 DOPO-AI 阻燃及增韧 EP 机理及性能^[42]

Fig. 6 Mechanism and properties of DOPO-AI flame retarding and toughening EP^[42]

XIAO 等^[43]以 DOPO 和 DDM 为原料, 合成了富芳含磷共固化阻燃剂 (DOPO-CC), 当添加质量分数 5% 的 DOPO-CC (P 元素的质量分数为 0.5%) 时, EP 的 LOI 增加至 33.5%, UL-94 达到 V-0 等级。更重要的是, 含有 DOPO-CC 的环氧热固性树脂表现出比纯 EP 更好的机械性能。在 30 °C 时, EP/2.5%DOPO-CC (DOPO-CC2.5%) 的存储模量达 2142.8 MPa, 比 EP 高 12.9%。这种现象是由于 DOPO-CC 中芳香环的刚性结构增加了聚合物链之间的内聚能密度。

膨胀石墨、碳纳米管和富勒烯已广泛应用在聚合物的阻燃处理中, 并展现出优异的阻燃效果。近年来, 石墨烯因其优异的力学性能和高导热性开启了聚合物阻燃的新篇章。其中, 氧化石墨烯 (GO)

具有类似于层状氢氧化钠和层状月桂酸盐的二维结构, 在燃烧过程中可形成连续、致密的炭层, 从而抑制热量和燃料的流动^[44]。GO 的引入可在 EP 的热稳定性和力学性能方面发挥重要的作用^[45]。JI 等^[46]采用共价修饰法制备了功能化双磷菲氧化石墨烯 (F-GO), 将其添加到 EP 中 (图 7a)。含有极低质量分数 F-GO 的阻燃环氧树脂 (FREP) 表现出优异的阻燃性能。当 F-GO 质量分数为 1% 时, FREP 的 LOI 从 19.9% 提高至 30.8%, THR 和 PHRR 分别降低了 44.0% 和 55.5%。随着 F-GO 质量分数的增加, 其表面含氧基团的数量增加, 与基体的结合能力增强, 分散性更好, 因此, FREP 的冲击强度更高。当 F-GO 的质量分数达到 2% 时, FREP (EP/F-GO2) 冲击强度由纯 EP 的 19.8 MPa 增大至 24.3 MPa (图

7b)。含质量分数 1% F-GO 的 FREP (EP/F-GO1) 的抗拉强度达到最大, 为 70.5 MPa, 远高于纯 EP 的 61.3 MPa (图 7c)。但 EP/F-GO2 的抗拉强度明显下降, 这是由于高质量分数的 F-GO 导致结构应力集中, 破坏了整体材料的拉伸性能。因此, 如何稳定地将 GO 与 DOPO 结合进而添加到 EP 中, 值得深入探究。

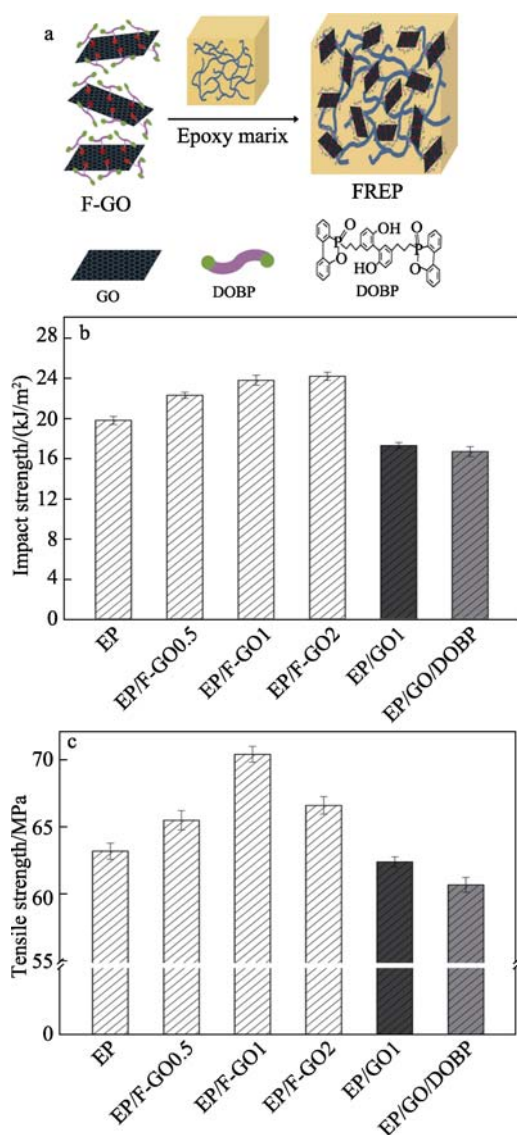


图 7 F-GO 改性 EP 的制备过程示意图 (a); EP 和 FREP 的冲击强度 (b) 及拉伸强度 (c) [46]

Fig. 7 Schematic diagram of preparation process of F-GO modified EP (a); Impact strength (b) and tensile strength (c) of EP and FREP [46]

DOPO-C 协同阻燃 EP 主要受限于以下三方面: 虽然 DOPO 与碳源材料可协同发挥作用, 但在实际操作中, 受限于分散状态、结合程度以及热解过程中的相互作用等因素, 二者之间的协同效应难以发挥最佳的阻燃效果; 大量碳源材料的添加会牺牲一部分原本 EP 的透明度和柔韧性; 优质的碳源材料

如石墨烯、碳纳米管等价格昂贵, 会进一步提高生产成本。

2.6 DOPO-生物基协效阻燃

过去几十年, 已经开发出大量的生物基 EP 阻燃剂, 如木质素、植酸、呋喃、香兰素、衣康酸、丁香酚等, 按照官能团分类, 可大致分为酚类、酸类及糖基化合物 [47-49]。但大部分生物基化合物本身不具有阻燃性, 因此, 具有较高成炭能力的生物基材料通常用作膨胀阻燃体系中的碳源, 通过官能团反应将其引入到 DOPO 中, 是一条可行的阻燃技术路线 [50]。

YANG 等 [51] 利用生物质衍生的肉桂醛 (CA) 成功合成了大体积芳香族 DOPO 衍生物 (PPCANT), 将其用于 EP 的阻燃, 制备了一系列复合材料 EP/PPCANT-x (x% 为 PPCANT 质量分数)。PPCANT 的空间位阻和分子间相互作用 ($\pi-\pi$ 堆积) 减缓了复合材料 T_g 的下降, 并显著改善了其机械性能。EP/PPCANT-3 的断裂伸长率为 18.5%、抗拉强度为 76.3 MPa、抗弯强度为 116.7 MPa, 分别比纯 EP 提高了 14.9%、29.1% 和 10.8%。PPCANT 分子中高度刚性的联苯结构和显著的空间位阻有效地增强了固化网络的刚度, 从而改善了材料承受拉伸和弹性变形的能力 (图 8)。EP/PPCANT-5 可实现 32.6% 的 LOI 和 V-0 级的 UL-94 测试, 同时减少了 THR 和烟雾的产生。除 DOPO 受热释放的 $PO\cdot/PO_2\cdot$ 等自由基导致火焰瞬间熄灭, 并对不可燃气体中的自由基产生稀释作用外, PPCANT 赋予了 EP 特殊的成炭能力。与此同时, PPCANT 中硝基和氨基的结合促进了与 EP 开环过程中产生的羟基形成氢键, 导致 EP 的亲水性显著降低。

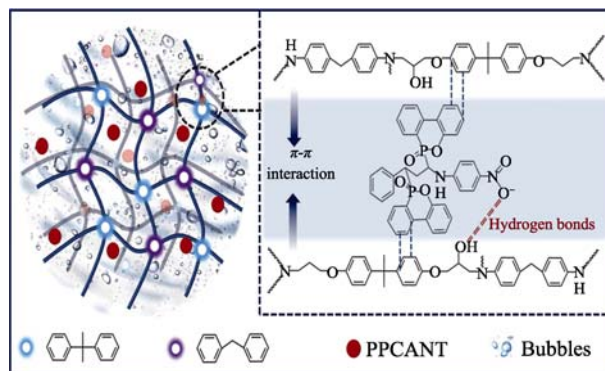


图 8 PPCANT 和 EP 链之间分子间作用力的示意图 [51]
Fig. 8 Schematic representation of intermolecular forces between PPCANT and EP chains [51]

LIU 等 [52] 成功合成了反应型 DOPO 衍生物阻燃剂 6-((1H-苯并[d]咪唑-2-基)氨基)二苯并氧磷酰 6-氧化物 (BADO), 该阻燃剂含有的多个反应位点确保了体系中各组分更高层次的交联。EP/BADO-7.5

(BADO 质量分数 7.5%) 的 LOI 由纯 EP 的 19.8% 提高至 29.7%, UL-94 测试达到 V-0 级。阻燃机理分析表明, BADO 具有气相和凝聚相 2 种阻燃效果, 特别是, 多孔内炭层的形成是减少烟雾释放的重要因素。与纯 EP 相比, EP/BADO-7.5 的 TSP 降低了 43.2%, TSR 降低了 43.6%。

近年来, 香兰素凭借高活性的醛基在构建多用途生物基 EP 方面展示出巨大的潜力^[53]。香兰素衍生环氧化合物主要包括含单一香兰素基团的环氧化合物和含 ≥ 2 个香兰素基团的环氧化合物。WANG 等^[54]以香兰素、DOPO 和苯酚为原料, 合成了含磷活性阻燃剂 (VDP), 将其用于阻燃 EP, 制备了复合材料 EP/VDP。与纯 EP 相比, 由 VDP 添加量 (磷元素质量分数, 下同) 仅为 0.5% 制备的复合材料 EP/VDP 的 THR、总热释放率和产烟量均显著降低; 在 750 °C 的 N_2 中, 残炭率从 14.2% 提高至 21.1%; 相应地, LOI 提高至 29.6%, UL-94 测试达到 V-0 级。同时, 复合材料的力学性能也得到了改善。与 EP 相比, 由 VDP 添加量为 1.5% 制备的复合材料 EP/VDP 冲击强度提高了 34%, 抗弯强度提高了 23%。

此外, 已开发了多种基于 DOPO 的生物阻燃剂, 并应用于 EP 的阻燃。张君营等^[55]以六氯环三磷腈、香草醛、乙醇胺和 DOPO 为原料, 合成了新型阻燃剂六-(*N*-羟乙基氨基-DOPO-次甲基-2-甲氧基-苯氧基)-环三磷腈 (HVPA-DOPO)。复配阻燃 EP 固化物的 LOI 为 33.1%, PHRR 与 THR 低于纯 EP 的 50%。这主要得益于磷腈基阻燃剂产生的磷酸, 聚磷酸等物质催化 EP 发生了交联成炭反应, 提高了 EP 成炭率和炭层质量。WANG 等^[56]以植酸 (PA)、DOPO 和哌嗪为原料, 制备了 PA-衍生阻燃剂 (PAPDOPO)。在 EP 中加入质量分数为 4% 的 PAPDOPO, 制备的 EP-PAPD-4 LOI 达到 35.3%, UL-94 测试通过 V-0 级。与纯 EP 相比, EP-PAPD-4 的 PHRR 降低了 30.4%。由于 PAPDOPO 添加量较低, 制备的复合材料的力学性能几乎没有下降。

DOPO 与生物基阻燃剂协同阻燃的缺点主要集中于成本的考量, 生物基阻燃剂的提取、改性及纯化成本较高, 使得这种协同阻燃体系在经济性方面不如传统的单一阻燃剂或某些低成本复合阻燃体系。此外, 自身较差的耐热性使部分生物基阻燃剂单独与 DOPO 结合时协同作用并不明显。

2.7 DOPO-多元协效阻燃

随着对 DOPO 衍生物研究的深入, 已不再将 DOPO 与 N、Si、S 等单一组分结合, 而是将 DOPO 与多种基团组合, 达到良好的阻燃性与整体性能的平衡^[57-61]。

多元素的添加可有效增强气相和凝聚相的阻燃

强度。DU 等^[62]以没食子环氧树脂 (GAER) 和多面体低聚倍半硅氧烷 (含有 DOPO-POSS 基团) 为原料, 制备了生物基纳米复合材料 (GAER/DOPO-POSS), 同时将含有环氧基团的多面体低聚倍半硅氧烷 (E-POSS) 接枝到氨基化氧化石墨烯 (E-GO) 上, 得到 POSS-E-GO, 将其用作 GAER/DOPO-POSS 的改性剂。结果表明, 同时含有 P、C、Si 的 POSS-E-GO 可显著提高 GAER/DOPO-POSS 的韧性。当 GAER/DOPO-POSS 中 POSS-E-GO 的质量分数为 0.5% 时, 纳米复合材料的冲击强度比未添加 POSS-E-GO 的样品提高了 4.74 kJ/m², 且阻燃表现优异, 初始热解温度为 277 °C。

祁钰昭等^[63]以 DOPS 和对苯醌为原料, 合成了 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-硫化物 (DOPS-HQ), 反应路线示意图如图 9a 所示。该阻燃剂含有大量的 P、S、C, 与 EP 混合展现出良好的热稳定性。当 DOPS-HQ 的质量分数为 15% 时, 复合材料的 LOI 达到 32.5%、UL-94 测试达到 V-0 级, 其 PHRR 和 THR 分别比纯 EP 降低了 32.7% 和 38.2%。FTIR 结果表明, EP 在 2370 cm⁻¹ 处出现明显的 CO₂ 吸收峰, 而 EP/DOPS-HQ 的 CO₂ 吸收峰消失, 表明 EP/DOPS-HQ 在热解过程中产生了 CO₂ 气体, 气相阻燃发挥作用 (图 9b)。SEM 和 EDS 结果表明, 与 EP 相比, EP/DOPS-HQ 燃烧后的炭层表面光滑, O、P 和 S 含量升高, 表明在燃烧过程中产生较多的聚磷酸和硫酸等强酸, 促进了基材脱水成炭。

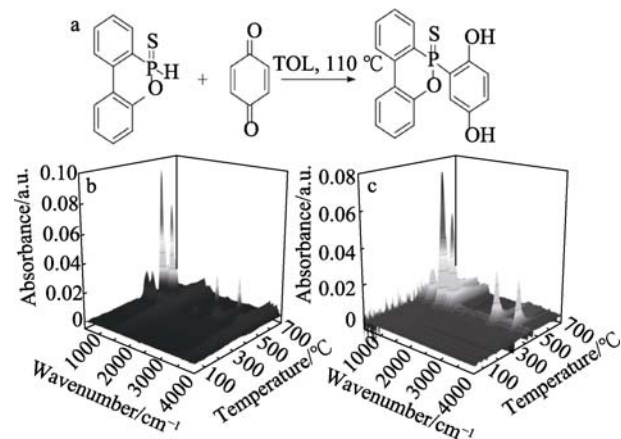


图 9 DOPS-HQ 的合成示意图 (a); EP (b) 及 EP 复合材料 (c) 在不同温度下热解产物的 FTIR 谱图^[63]

Fig. 9 Schematic diagram of synthesis of DOPS-HQ (a); FTIR spectra of pyrolysis products of EP (b) and EP composites (c) at different temperatures^[63]

席夫碱类化合物结构含有的亚胺基 (HC=N) 或烷亚胺基 (RC=N) 在高温下可发生自交联反应, 形成稳定的含氮六元环, 因此, 众多含席夫碱结构的聚合物均表现出高残炭率、高 LOI 的阻燃性能^[64-65]。

席夫碱类阻燃剂结构可调,且含有 C 和 N,将其与磷系阻燃剂结合形成膨胀型阻燃剂,可提高体系阻燃效率和力学性能^[66]。WU 等^[67]将笼状八氨基丙基倍半硅氧烷(OA-POSS)引入 DOPO 中,通过席夫碱反应合成了含磷有机-无机杂化阻燃剂(APOP)。无机 Si—O—Si 的物理阻隔与磷菲的阻燃性能结合提高了 EP 的阻燃性能。含质量分数 3% APOP 的 EP 复合材料以 30.1% 的 LOI 通过了 V-1 级测试,TSR 明显减少。此外,复合阻燃剂中无机结构和柔性脂肪族链段的结合为 EP 提供了分子增强效应(图 10a),而丰富的氨基有助于良好的界面相容性和卓越的透明度。含质量分数 3% APOP 的 EP 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度分别比纯 EP 增加了 66.0%、78.6% 和 32.3%,EP/APOP 复合材料的弯曲角 $<90^\circ$ 。APOP 促进了 EP 中含有 P/N/Si 的混合炭层的形成,并在燃烧过程中产生含磷碎片,在凝聚相和气相中均表现出阻燃效果(图 10b)。

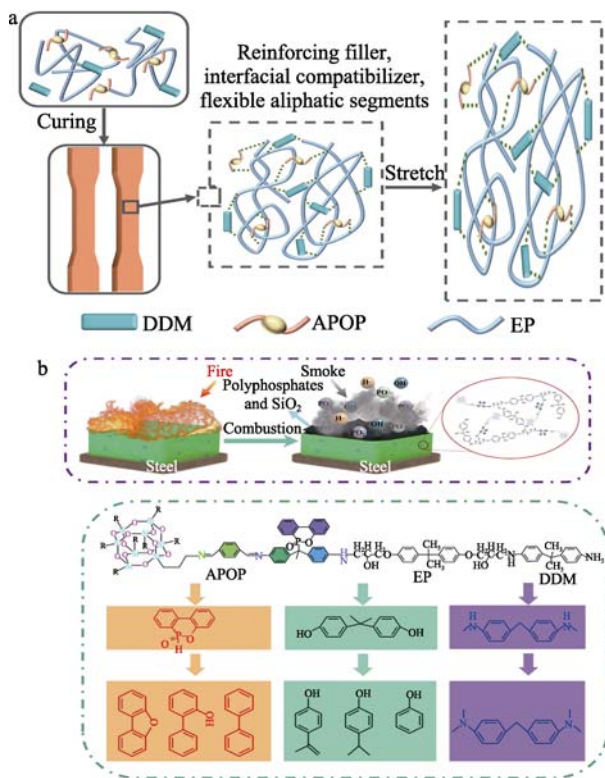


图 10 高力学性能含磷多尺度能量耗散网络的构建 (a) 及 APOP 在 EP 中可能的阻燃机理示意图 (b)^[67]
Fig. 10 Schematic diagrams of construction of phosphorus-containing multiscale energy dissipation networks for high mechanical performances (a) and possible flame-retardant mechanism of APOP in EP (b)^[67]

研究表明,基于过渡金属氧化物的催化炭化是提高聚合物阻燃性的一种很有前途的方法,在 EP 中加入磷-过渡金属化合物后,EP 复合材料的阻燃性能可得到明显的提高,例如:热释放速率的降低

和有毒烟雾的抑制^[68-69]。孔庆红等^[70]以 3,4-二羟基苯甲醛、对苯二胺、DOPO 为原料,通过“一锅法”合成了席夫碱 PAPDO;随后,利用分子间作用力包覆植酸锌(ZnPA),合成了无机-有机杂化阻燃剂 ZnPA@PAPDO,将其添加到 EP 中,制备了复合材料 EP/xZnPA@PAPDO(x%为 ZnPA@PAPDO 的质量分数)。ZnPA@PAPDO 的添加使 EP 复合材料的阻燃性能大大提高,EP/8ZnPA@PAPDO 的 UL-94 测试达到 V-1 级,LOI 为 32.8%,炭残率比纯 EP 增加了 31.0%。EP/xZnPA@PAPDO 优异的热性能和阻燃性能得益于金属氧化物、磷氮化合物和有机结构的催化作用,以及席夫碱结构中的 P—H 键与 EP 中的环氧基团反应形成交联网络结构,促进了致密连续炭层的生成,阻断了热量的传递,阻止了火焰蔓延。

尽管过渡金属在催化炭化方面具有巨大的优势,但过渡金属的引入势必会影响 EP 的透明度。多金属氧酸盐(POM)是一条可行的 DOPO 改性路线,其可通过阳离子交换修饰 POM 引入 P 元素,有望在提高 EP 动态力学性能的前提下保持复合材料的透明度^[68]。

当 DOPO 与多种元素结合时,其综合性能的提升可从化学和物理性能层面进行讨论。就化学层面而言,DOPO 本身具有优异的阻燃性能,其含有的 P 在燃烧过程中能形成磷酸或偏磷酸等化合物,这些化合物能覆盖在材料表面,起到隔绝氧气和抑制火焰的作用。当 N、Si、S 等其他阻燃元素与 DOPO 结合时,能进一步参与阻燃反应,形成更为复杂的化合物体系。复合材料在不同温度下逐步分解,形成多层阻燃屏障,从而有效抑制火焰的蔓延和烟雾的生成。就物理层面而言,多元协同阻燃体系中的不同元素可在材料内部形成网络结构,增强材料的密实性和稳定性,这种网络结构不仅能减少氧气和可燃气在材料内部的扩散,还能在更高的温度下保持材料的完整性。而要实现以上优势,关键在于找到合适的元素组合和比例,以及优化合成工艺和配方。因此,在实际应用中,需要进行大量的实验和研究来探索最佳的组合方式和工艺条件。

3 结束语与展望

EP 是人类发明的重要聚合物材料之一,但其结构导致的易燃性一直是亟需探索和解决的问题。DOPO 衍生物阻燃剂具有无卤、无毒、绿色、环保、结构可调节性强的特点,是现阶段研究的热点。本文总结了近年来基于 DOPO 衍生物的 EP 协效阻燃体系的研究进展,对 DOPO 衍生物的阻燃机理与调控策略进行了介绍,并以有效组分不同对 DOPO

衍生物协效阻燃 EP 的体系进行了分类, 基于 DOPO 的反应型阻燃剂大多表现出气相和凝聚相双重阻燃机理。目前, DOPO 衍生物合成路线的研究逐渐多样化, 越来越多的研究更偏向于材料阻燃性与整体性能的平衡。与仅含有 DOPO 的 EP 体系相比, 将多种协效阻燃剂添加到 DOPO 后, 复合材料的机械性能得以保持甚至增强, 弥补了单一 DOPO 效果的不足。经过 30 余年的发展, DOPO 阻燃 EP 的化学体系已逐渐成熟, 但仍有一些问题需要进一步探索:

(1) 虽然多元素可有效提高 EP 的阻燃性能与力学性能, 但引入过程复杂、产出率不高、生产成本偏高, 研发高效的生产工艺是发展高性能 EP 阻燃剂的必要前提。

(2) 以往的研究对元素协同阻燃探究较多, 如何通过结构协同阻燃 EP 的研究仍具有良好的商业前景。对 P 与其他组分 (P-P、P-N、P-Si 等) 和多组分排列中 DOPO 链内 P 原子的协同作用机理需要深入探究, 这有助于减少阻燃剂负载量并进一步提高整体性能。

(3) 引入多种元素和结构的 DOPO 衍生物的环境安全性评估体系仍不完善, DOPO 衍生物的人体毒性值得讨论。

整体而言, 在环氧树脂中实现阻燃性、力学性能和环境影响等因素之间的平衡仍是一个重大的挑战。

参考文献:

- [1] HU R, GUO Y, CHEN Z W, *et al.* Synergistic effect of phenyl phosphoric acid derivatives and DOPO on multifunctional epoxy resin: Fire safety, mechanical properties, transparency and hydrophobicity[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216: 110471.
- [2] KOROBENICHEV O, SOSNIN E, SHAKLEIN A, *et al.* The effect of flame-retardant additives DDM-DOPO and graphene on flame propagation over glass-fiber-reinforced epoxy resin under the influence of external thermal radiation[J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 5162.
- [3] CHEN Z W, ZHANG G R, LI C X, *et al.* Improving fire resistance of epoxy resin using electrolytic manganese residue-based zeolites modified with metal-organic framework ligands[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 153: 106726.
- [4] WANG J Y (王静远), WU F (吴飞), LIU Y C (刘以纯), *et al.* Research progress in flame retardant technology of epoxy resin[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(S2): 27-31.
- [5] XU Y X (徐煜轩). Study on flame retardant properties and mechanisms of epoxy resin and nickel phyllosilicate composites[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology (安徽理工大学), 2023.
- [6] ZHANG A L, ZHANG J Z, LIU L N, *et al.* Engineering phosphorus-containing lignin for epoxy biocomposites with enhanced thermal stability, fire retardancy and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 167: 82-93.
- [7] GUO Y, YANG H M, RONG H, *et al.* Hydrophobicity, transparency, mechanically excellent and fire safety multifunctional epoxy resin based on a novel DOPO derivative with cyano group[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 185: 107897.
- [8] ZHANG S H, CHU F K, XU Z M, *et al.* The improvement of fire safety performance of flexible polyurethane foam by highly-efficient P-N-S elemental hybrid synergistic flame retardant[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 606(1): 768-783.
- [9] GAO C C, GUO L H, YUAN P C, *et al.* Flame retardant, strong and tough, low dielectric epoxy thermoset enabled by a novel bi-DOPO type epoxy with aggregation-induced emission[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146241.
- [10] WU T (吴涛). Synthesis of organophosphorus hybrid flame retardants and its application in epoxy resins[D]. Guilin: Guilin University of Technology (桂林理工大学), 2023.
- [11] HE Y F, CUI X Y, LIU Z S, *et al.* A new approach to prepare flame retardant epoxy resin with excellent transmittance, mechanical properties, and anti-aging performance by the incorporation of DOPO derivative[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218: 110579.
- [12] CHI Z Y, GUO Z W, XU Z C, *et al.* A DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant bio-based epoxy resin from diphenolic acid: Synthesis, flame-retardant behavior and mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 176: 109151.
- [13] YANG Y X, WANG D Y, JIAN R K, *et al.* Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: A review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 175: 107316.
- [14] VARGANICI C D, ROSU L, BIFULCO A, *et al.* Recent advances in flame retardant epoxy systems from reactive DOPO-based phosphorus additives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 202: 110020.
- [15] ZHI M Y, YANG X, FAN R, *et al.* A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: Fundamentals, recent developments, and perspectives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 201: 109976.
- [16] JIAO D L, ZHAO H J, SIMA H F, *et al.* Engineering flame retardant epoxy resins with strengthened mechanical property by using reactive catechol functionalized DOPO compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149910.
- [17] KANDOLA B K, MAGNONI F, EBDON J R. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2022, 28(1): 17-49.
- [18] BIFULCO A, VARGANICI C D, ROSU L, *et al.* Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 200: 109962.
- [19] XU Y X, WANG J J, ZHANG W B, *et al.* A phosphaphenanthrene-benzimidazole derivative for enhancing fire safety of epoxy resins[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2022, 180: 105390.
- [20] YUAN Y, LIN W L, XIAO Y, *et al.* Flame-retardant epoxy thermosets derived from renewable resources: Research development and future perspectives[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 195: 29-40.
- [21] CAO Y (曹宇), PENG Y L (彭永利), LIANG Y (梁伟), *et al.* Synthesis of spiro-phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant and its application in epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(11): 64-68.
- [22] CUI J T (崔景腾), HAO Y S (郝永胜), JIANG L L (姜琳琳), *et al.* Synthesis of new N and P flame retardant and its flame retardant mechanism in epoxy resin[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2023, 51(10): 1-7.
- [23] LIU Z B, ZHANG Y J, JIA Z W, *et al.* A novel epoxy resin system containing bismaleimide and DOPO-based flame retardant with excellent flame retardancy and toughness[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(36): 54373.
- [24] ZHANG Y, YU B, WANG B B, *et al.* Highly effective P-P synergy of a novel DOPO-based flame retardant for epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(5): 1245-1255.
- [25] LUO Y, CAI J Y, LI L, *et al.* Multi-DOPO-based derivative for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184: 107862.

- [26] YANG X C (杨兴才), YANG H W (杨华维), MIN X (闵祥), *et al.* Preparation of polyphosphate flame retardant and the influence on flame-retardant performance of epoxy[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2024, 52(1): 156-160.
- [27] ZILBERMAN J, YOFFE D, PIOTROWSKI A, *et al.* Comparative study of reactive flame retardants based on 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2017, 35(3): 235-256.
- [28] YE X L (叶小林), XU Z Y (许志彦), XU S J (许松江), *et al.* Effect of sulfur element on flame-retardant epoxy resin based on phosphaphenanthrene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2022, 38(11): 58-65.
- [29] HOU Z M, YE X L, QI Y Z, *et al.* Effect of compound system of bifunctional flame-retardant based on DOPS/phosphazene structure and ammonium polyphosphate on flame retardancy of epoxy resin[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2023, 198(3): 252-261.
- [30] MA X L, NI K, ZHANG Y H, *et al.* Enhancing flame retardancy and smoke suppression in epoxy resin composites with sulfur-phosphorous reactive flame retardant[J]. *Molecules*, 2024, 1(29): 227.
- [31] 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(13): 55169.
- [32] WANG K, HUANG W J, TIAN Q, *et al.* Multiple synergistic effects of silicon-containing flame retardants and DOPO derivative enhance the flame retardancy of epoxy resin[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2024, 63(10): 1294-1305.
- [33] ZHOU B L (周伯龙). Preparation and properties of reactive Si-P-N flame retardant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [34] HU R, HE K B, ZHENG X H, *et al.* Preparation and properties of flame retardant epoxy resin modified by additive nitrogen-containing POSS-based molecule with eight DOPO units[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 5(28): 195.
- [35] CAO D F (曹东风), LIU J B (刘江波), JI Y D (冀运东), *et al.* Synthesis and flame retardancy of silicon and phosphorus modified epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(10): 40-50.
- [36] ZHANG Y Y (张艳勇), HAO Y S (郝永胜), JIANG L L (姜琳琳), *et al.* Influence of mechanism of flame retardant and mechanical properties of epoxy resin containing DOPO-Si[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2023, 51(11): 27-33.
- [37] LIU L C (刘磊春), WU Y W (吴义维), ZHANG W C (张文超), *et al.* Mechanical properties and flame retardancy of epoxy resin modified with octa(aminophenyl)silsesquioxane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(3): 50-58.
- [38] JIANG Q H (姜清淮), ZHAO W (赵薇), WANG R H (王瑞华), *et al.* Study on the effect of halogen-free flame-retardant epoxy resin with high carbon residue on the properties of epoxy intumescent fireproof coating[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(12): 188-191, 196.
- [39] CHEN J H, LU J H, PU X L, *et al.* Recyclable, malleable and intrinsically flame-retardant epoxy resin with catalytic transesterification[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133778.
- [40] LIANG S Y, NEISIUS M, MISPREUVE H, *et al.* Recent advances in the flame retardancy role of graphene and its derivatives in epoxy resin materials[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149: 106539.
- [41] SOPHIE W, THIEBAULT C, MARTIN B, *et al.* Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P—C bond and their applications[J]. *Materials*, 2017, 10(7): 784.
- [42] WANG S D, LOU S H, FAN P H, *et al.* A novel aromatic imine-containing DOPO-based reactive flame retardant towards enhanced flame-retardant and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 213: 110364.
- [43] XIAO Z T, NIU H X, WANG W, *et al.* Novel rich aromatic and phosphorus-containing compound cured epoxy resins toward outstanding comprehensive performances[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 683: 133008.
- [44] WANG J B, WU X T, ZHOU R F, *et al.* Effect of a novel graphene on the flame retardancy and thermal degradation behavior of epoxy resin[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2022, 61(9): 1062-1074.
- [45] JI P F (姬鹏飞). Study on DOPBS and its functionalized graphene oxide flame retardant epoxy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (南京航空航天大学), 2021.
- [46] JI P F, CUI Y H, LIU D Y, *et al.* The Bi-DOPO derivative functionalized graphene oxide: Preparation and its flame-retardation on epoxy resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8): 2843-2855.
- [47] WU D Q, YANG M M, WU T H, *et al.* Green one-step modification of spent coffee grounds as synergistic bio-based flame retardant for waterborne epoxy resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 191: 108409.
- [48] GONCALVES F, FERREIRA P, ALVES P. Synthesis and characterization of itaconic-based epoxy resin: Chemical and thermal properties of partially biobased epoxy resins[J]. *Polymer*, 2021, 235: 124285.
- [49] NOEMI F, ANGELA M, VERONICA A, *et al.* Fully bio-based furan/maleic anhydride epoxy resin with enhanced adhesive properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(16): 7195-7208.
- [50] LOU G B (楼高波), ZHANG H (张恒), RAO Q Q (饶青青), *et al.* Recent advances of application of bio-based flame retardant in epoxy resin[J]. *Journal of Forestry Engineering (林业工程学报)*, 2023, 8(5): 13-26.
- [51] YANG B R, SONG N, CHEN Z, *et al.* Fabrication of a cinnamaldehyde-based bi-DOPO flame retardant with excellent glass transition temperature, fire safety and mechanical properties for epoxy resins[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 681: 132815.
- [52] LIU D Y, JIANG F, ZHANG T L, *et al.* A DOPO-based reactive flame retardant containing benzimidazole groups: Synthesis and its flame-retardation on epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 141(5): 54890.
- [53] LU J Y, CHEN L P, LUO Z L, *et al.* A vanillin-containing DOPO-based compound for improving the flame retardancy of epoxy resin simultaneously with comparable transparency and mechanical property[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 140(9): 53556.
- [54] WANG L, TONG R B, WANG J L, *et al.* A vanillin-derived, DOPO-contained bisphenol as a reactive flame retardant for high-performance epoxy thermosets[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2022, 10(5): 1349-1364.
- [55] ZHANG J Y (张君营), ZHANG Z Y (张志永), LENG Y (冷洋), *et al.* HVPAP-DOPO and aluminum diethylphosphinate synergistic flame retardant epoxy resin[J/OL]. *Materials Science and Technology (材料科学与工艺)*, 2024. DOI: 10.11951/j.issn.1005-0299.
- [56] WANG S, MENG L C, CHEN Q, *et al.* Flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin with the phytic acid-derived flame retardant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(44): 54608.
- [57] LI J W, LIU Q Y, ZHOU Y M, *et al.* A novel multi-element flame retardant containing phosphorus, nitrogen and sulfur for enhancing the fire safety of epoxy resin composites[J]. *High Performance Polymers*, 2023, 9(35): 901-912.
- [58] CHEN H S, SUN B R, LI M L, *et al.* A facile way to fabricate renewable P/N/S-containing ferulic acid-derived epoxy thermosets with excellent flame retardancy[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 201: 116917.