

橡塑助剂

含 P、N、S 的 DOPO 基阻燃剂制备 及阻燃环氧树脂性能

史越^{1,2}, 古利民², 陈晨¹, 沈介发^{2,3}, 严生虎^{2,3}, 马晓明^{2,3*}

(1. 常州大学 安全科学与工程学院, 江苏 常州 213100; 2. 常州大学 化工本质安全研究院, 江苏 常州 213100; 3. 常州大学 药学院 生物与食品工程学院, 江苏 常州 213100)

摘要: 以生物基糠醛、2-氨基-1,3,4-噻二唑和 9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 为原料, 合成了含 P、N、S 的阻燃剂 6-((1,3,4-噻二唑-2-氨基)(呋喃-2-甲基)二苯[*b,e*][1,2]氧磷吡啶-6-氧化物 (MBFAP), 将其与环氧树脂 (EP) 共混制备了阻燃环氧树脂 (EP/MBFAP)。采用 FTIR 和 NMR 对 MBFAP 结构进行了确认, 通过 TGA、DSC、TG-FTIR、DMA、垂直燃烧测试仪、锥形量热分析仪、SEM、XPS、Raman、电子万能试验机、简支梁冲击试验机、UV-Vis 考察了不同 MBFAP 添加量 (质量分数, 下同) 对 EP/MBFAP 的固化行为、阻燃效果、热稳定性、燃烧特性、力学性能及透明度的影响, 并推测了 MBFAP 阻燃 EP 的可能机理。结果表明, MBFAP 的添加显著降低了 EP/MBFAP 的最大分解速率, 促进了 EP 的早期分解。MBFAP 添加量为 4% 的 EP/MBFAP-4 在 UL-94 标准测试 (垂直燃烧) 达到 V-0 级, 极限氧指数为 33.5%, 与纯 EP 相比, 其总烟气释放量、峰值热释放率和总热释放量分别减少了 12.7%、24.9% 和 19.2%。MBFAP 在气相和凝聚相中均起到阻燃作用。EP/MBFAP-4 的透光率 (70.75%) 比纯 EP (87.17%) 有一定程度的降低, 其拉伸强度 (72.26 MPa)、弯曲强度 (74.19 MPa)、冲击强度 (42.2 kJ/m²) 比纯 EP 分别提高了 14.97%、12.51% 和 28.27%, 但断裂伸长率 (5.1%) 比纯 EP (6.5%) 略有下降。

关键词: 阻燃剂; 环氧树脂; 机械性能; 透明度; 橡塑助剂

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 03-0637-12

P, N, S-containing DOPO-based flame retardants and their flame-retardant performance in epoxy resin

SHI Yue^{1,2}, GU Limin², CHEN Chen¹, SHEN Jiefa^{2,3}, YAN Shenghu^{2,3}, MA Xiaoming^{2,3*}

(1. School of Safety Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, Jiangsu, China; 2. Institute of Chemical Intrinsic Safety, Changzhou University, Changzhou 213100, Jiangsu, China; 3. School of Pharmacy & School of Biological and Food Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, Jiangsu, China)

Abstract: Flame retardant epoxy resin (EP/MBFAP) was prepared by blending epoxy resin (EP) with a novel P,N,S-containing flame retardant 6-[[[(1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino][(furan-2-yl)methyl]dibenzo[*b,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide (MBFAP), which was synthesized from bio-based furfural, 2-amino-1,3,4-thiadiazole, and 9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), and characterized by FTIR and NMR. The curing behavior, flame retardant performance, thermal stability, combustion characteristics, mechanical properties, and transparency of EP/MBFAP with different MBFAP loadings (mass fraction, the same below) were analyzed using TGA, DSC, TG-FTIR, DMA, vertical burning tester, cone calorimeter, SEM, XPS, Raman, universal testing machine, charpy impact tester, and UV-Vis, with the possible flame retardant mechanism deduced. The results showed that the addition of MBFAP significantly reduced the maximum decomposition rate of EP/MBFAP and promoted the early decomposition of EP. The

收稿日期: 2025-03-02; 定用日期: 2025-03-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250140

作者简介: 史越 (1988—), 男, 实验师 (中级), E-mail: shiyue@cczu.edu.cn. 联系人: 马晓明 (1984—), 男, 副教授, E-mail: mxm.wuxi@cczu.edu.cn.

EP/MBFAP-4 with 4% (mass fraction) MBFAP achieved a V-0 rating in the UL-94 standard test (vertical burning) and a limited oxygen index of 33.5%. Compared to those of pure EP, the total smoke release, peak heat release rate, and total heat release of EP/MBFAP-4 were reduced by 12.7%, 24.9%, and 19.2%, respectively. MBFAP played a flame retardant role in both the gas phase and condensed phase. The transmittance of EP/MBFAP-4 (70.75%) was slightly reduced compared to that of pure EP (87.17%). The tensile strength (72.26 MPa), flexural strength (74.19 MPa), and impact strength (42.2 kJ/m²) of EP/MBFAP-4 were increased by 14.97%, 12.51%, and 28.27%, respectively, compared to those of pure EP, while the elongation at break (5.1%) was slightly decreased compared to that of pure EP (6.5%).

Key words: flame retardants; epoxy resin; mechanical properties; transparency; rubber and plastics auxiliaries

环氧树脂 (EP) 具有优异的机械强度、耐腐蚀性和良好的绝缘性能, 广泛应用于航空航天、汽车制造、电子电气、建筑材料等多个领域^[1-3]。然而, EP 固有的易燃性限制了其应用在一些高安全性及高端场景中, 比如: 芯片、集成电路的封装及光学电子等领域。因此, 开发具有高阻燃性 EP 对于拓宽其应用领域有着很高的研究价值^[4-7]。

近年来, 随着人们环保意识的增强, 阻燃 EP 的开发趋势也逐渐向低毒、无卤化的方向发展^[8-11]。其中, 磷系阻燃剂的高阻燃性、环保安全性等优异性能得到众多研究者青睐。此外, 研究者还发现, 通过将磷与 N、S、B、Si 等元素组合可以起到协同阻燃的效果^[12-17]。叶张均等^[18]以腰果酚、三聚氰氨、3-氯过氧苯甲酸、9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 为原料, 制备了含磷杂菲结构的改性腰果酚基阻燃剂, 当阻燃剂添加量为 5% (质量分数, 以阻燃 EP 的总质量计, 下同) 时, 其极限氧指数 (LOI) 从无添加时的 23.7% 提升到 32.8%。阻燃 EP 虽然有着较好的阻燃性能, 但添加一定量的阻燃剂会对 EP 机械性能和透明性有着较大的影响, 从而会限制其在高端领域的应用。

本文拟以生物质原料糠醛 (FA) 和 2-氨基-1,3,4-噻二唑 (MB) 为原料, 合成席夫碱中间体后, 再将 DOPO 加成到中间体上合成一种含 P、N、S 的高效阻燃剂 6-(1,3,4-噻二唑-2-氨基)(咪唑-2-甲基)二苯 [b,e][1,2]氧萘磷吡啶-6-氧化物 (MBFAP); 接着, 将阻燃剂添加入 EP 中制备阻燃 EP (EP/MBFAP); 通过测试分析了 EP/MBFAP 阻燃材料的热固化行为、阻燃性、热降解性、燃烧行为、机械性能及透明性等综合性能。同时, 揭示 MBFAP 对 EP 在凝聚相和气相条件下的阻燃机理。以期开发出综合性能优异的阻燃 EP 材料提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MB (质量分数 98%)、FA (质量分数 97%)、

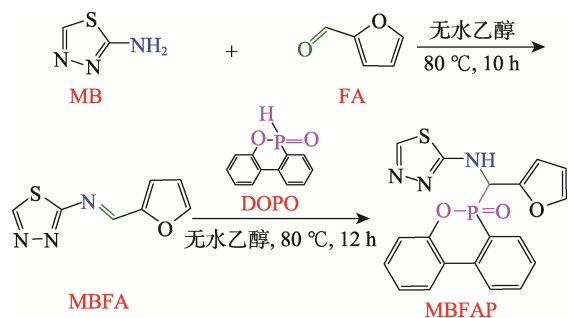
DOPO (质量分数 97%)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM, 质量分数 98%), AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; EP (E-51, 环氧值 5.1 mmol/g), 工业品, 杭州五会港胶黏剂有限公司。

AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Spectrum III 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、TGA 4000 型热重分析仪 (TGA)、DSC 4000 型差示扫描量热分析仪 (DSC)、TGA 4000+ Spectrum II 型热重红外联用分析仪 (TG-FTIR)、DMA 8000 型动态热机械分析仪 (DMA), 美国 Perkin Elmer 公司; YBY-2 型垂直燃烧测试仪、HC-2 型氧指数仪, 南京江宁分析仪器有限公司; VOUCH 6810 型锥形量热分析仪, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司; SUPRA55 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、DXR 2xi 型显微拉曼成像光谱仪 (LRs), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CMT6104 型电子万能试验机, 美国 MTS 公司; XJJ-5 型筒支梁冲击试验机, 河北广惠试验仪器有限公司; UV1800 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

1.2.1 阻燃剂制备

采用一锅法合成阻燃剂。首先, 将 10.1130 g (0.1 mol) MB 和 150 mL 无水乙醇加入到配有回流冷凝器和机械搅拌的 250 mL 三口圆底烧瓶中, 以 300 r/min 搅拌并升温到 80 °C 至 MB 完全溶解后, 再加入 9.6084 g (0.1 mol) FA, 保持 80 °C 反应 10 h。然后, 加入 21.6170 g (0.1 mol) DOPO, 继续在 80 °C 下反应 12 h, 冷却至室温后, 过滤, 得到棕色固体, 经 3×50 mL 无水乙醇洗涤后, 将产物于 100 °C 真空干燥 12 h, 得到棕色粉末 31.1958 g, 即阻燃剂 MBFAP, 收率为 78.9%。MBFAP 合成路线如下所示。



1.2.2 阻燃 EP 制备

阻燃 EP 按照氨基与环氧基团等物质的量进行投料,具体配方和理论 P 质量分数见表 1。

表 1 EP 和 EP/MBFAP 固化配方
Table 1 Curing formulations of EP and EP/MBFAP

样品	原料质量分数/%			产品理论 P 质量分数/%
	EP	MBFAP	DDM	
纯 EP	79.82	0	20.18	0
EP/MBFAP-2	78.42	2	19.58	0.15
EP/MBFAP-4	77.01	4	18.99	0.30

首先,将硅胶模具在 100 °C 鼓风干燥箱中预热 5 h,除去模具的水分。接着,称取一定量的 EP 加热到 140 °C,添加一定量(质量分数,以阻燃 EP 总质量为基准,下同)MBFAP,于 300 r/min 磁力搅拌直至 MBFAP 完全溶解后继续搅拌 10 min,关闭加热继续搅拌,自然冷却至 90 °C,加入计量的 DDM,降低搅拌速率至 200 r/min,直至 DDM 完全溶解后,将混合物立即倒入已预热好的模具中,升温至 100 °C 加热 3 h,再升温至 150 °C 加热 2 h,趁热取出,脱模,晾干,即得阻燃 EP 样品。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试:采用 KBr 压片法,波数范围 4000~650 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。

NMR 测试:将 5~8 mg 样品溶解在 0.6 mL 的 DMSO- d_6 中制成待测样,倒入干净的核磁管中进行测试。

TGA 测试:样品质量 5~8 mg,氮气氛围,流速 20 mL/min,升温速率 10 °C/min,温度范围 30~700 °C。

DSC 测试:样品质量 5~10 mg,升温速率分别为 5、10、15、20 °C/min,温度范围 50~250 °C。

垂直燃烧测试(UL-94):根据 GB/T 2048—2008《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》进行测试,样条尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm。根据测试结果,将材料阻燃等级分为 V-0、V-1、V-2 3 个等级。

LOI 测试:根据 GB/T 2046.1—2008《塑料 用氧指数法测定燃烧行为》进行测试,样条尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm。

锥形量热分析(CCT)测试:以 ISO 5660-1—2020《热释放速率测试/锥形量热仪法》为测试标准,热辐射强度为 35 kW/m^2 ,试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。所有样品的质量均为(37.0±0.5) g,每个样品进行 3 次平行测试,结果取“算数平均值±标准偏差”,讨论时均使用平均值。

SEM 测试:对残炭炭层的微观形貌进行测试,样品喷金,低位二次电子(LEI)模式,工作电流 20 μA ,电子加速电压 5.0 kV。

XPS 测试:Al K_{α} 为射线源,并以 C 1s(284.8 eV)为基准对数据进行校正。

拉曼光谱测试:激发波长 532 nm,波长范围 500~3000 cm^{-1} ,针对残炭的致密程度进行测试。

TG-FTIR 测试:样品质量(10.00±0.50) mg,氮气氛围,流速 20 mL/min,升温速率 10 °C/min,温度范围 30~700 °C。

DMA 测试:三点弯曲模式,恒定频率为 1 Hz,振幅为 20 μm ,温度范围为 30~260 °C,加热速率为 10 °C/min,样条尺寸为 40 mm×6 mm×3 mm,进行两次测试后,结果取算数平均值并计算标准偏差。

力学性能测试:拉伸性能测试中拉伸速率为 2 mm/min,样条厚度为 3.2 mm;弯曲性能测试中选择三点弯曲模式,样条尺寸为 127 mm×12.7 mm×3.2 mm;平行测试 5 组样品,结果取“算数平均值±标准偏差”,讨论时均使用平均值;冲击强度采用简支梁摆锤冲击试验机,按照 ASTM D256-22—2022《塑料悬臂梁冲击强度测定的标准试验方法》对复合材料冲击韧性进行测试,样品尺寸为 80 mm×13 mm×3 mm,进行无缺口冲击。

UV-Vis 谱图测试:扫描范围 400~800 nm,样品厚度 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 MBFAP 结构表征分析

图 1a 为 MBFAP、MB、FA、DOPO 的 FTIR 谱图。图 1b、c 为 MBFAP 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 谱图。

从图 1a 可以看出,2438 cm^{-1} 处为 DOPO 中 P—H 键的特征峰,而在 MBFAP 中消失;1240、1214、758 cm^{-1} 处分别为 DOPO 中的 P=O、P—O—C、—P—O—Ph 的特征峰,这也同样出现在 MBFAP 中;1673、2716、2810 和 2849 cm^{-1} 处都为 FA 中醛基的特征峰,而在 MBFAP 中消失;3328 和 3092 cm^{-1} 处为 MB 中—NH₂ 的双峰,在 MBFAP 中表现为 3226 cm^{-1} 处的—NH—的单峰,1512 cm^{-1} 处为 MB 中噻唑环的—C=N—特征峰。结果表明,合成的阻燃剂 MBFAP 与其结构式基本一致。

从图 1b 可以看出, δ 5.65~6.06 出现的两个信号峰归因于与 DOPO 相连接的手性碳(C*—H)的氢; δ 6.57~6.93 的信号峰归因于N—H的氢; δ 6.60~8.88 的信号峰归因于苯环和噻唑环上的氢。

从图 1c 可以看出, DOPO 和 MBFAP 谱图中都出现两个信号峰, 其中, MBFAP 在 δ 27.60 和 δ 26.81 的信号峰对应于 P 元素在其结构的两种化学环境, 这可能是手性碳原子影响产生的。另外, MBFAP 在 DOPO 结构基础上增加了亲电子基团噻唑环和呋喃环, 增加了 P 元素的电子云密度, 从而导致 P 元素化学位移向低场(更大 δ 值)移动。

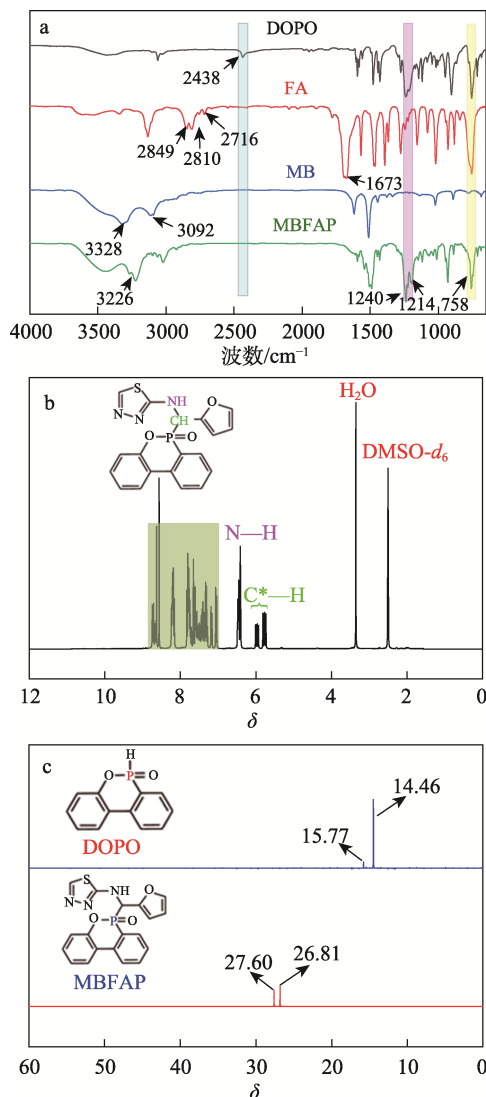


图 1 MBFAP、MB、FA、DOPO 的 FTIR 谱图 (a)、MBFAP 的 ^1H NMR 谱图 (b) 和 ^{31}P NMR 谱图 (c)
Fig. 1 FTIR spectra of MBFAP, MB, FA, and DOPO; ^1H NMR (b) and ^{31}P NMR (c) spectra of MBFA

综上所述, 经过 FTIR、 ^1H NMR、 ^{31}P NMR 表征可以证实, 目标阻燃剂 MBFAP 成功合成。

2.2 阻燃 EP 热固化行为分析

图 2a~c 为纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 不同升温速率的非等温 DSC 曲线。图 2e、f 为分别

使用 Kissinger 方法和 Ozawa 方法得到 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 的拟合曲线^[19-21], 其中: T_p (K) 表示热固化曲线的峰值对应温度; β ($^\circ\text{C}/\text{min}$) 表示升温速率。从拟合线的斜率可以计算获得表观活化能 (E_a), 结果列于表 2。

从图 2a~c 可以看出, 同一样品的 DSC 曲线中, 随着升温速率的升高, T_p 呈现递增趋势。这是因为, 升温速率升高, EP 不能在较低温度固化, 从而产生放热峰向高温区移动。从图 2a~c 还可以看出, 所有的 DSC 曲线都是单一放热峰, 表明 MBFAP 和固化剂都与 EP 有很好的相容性。

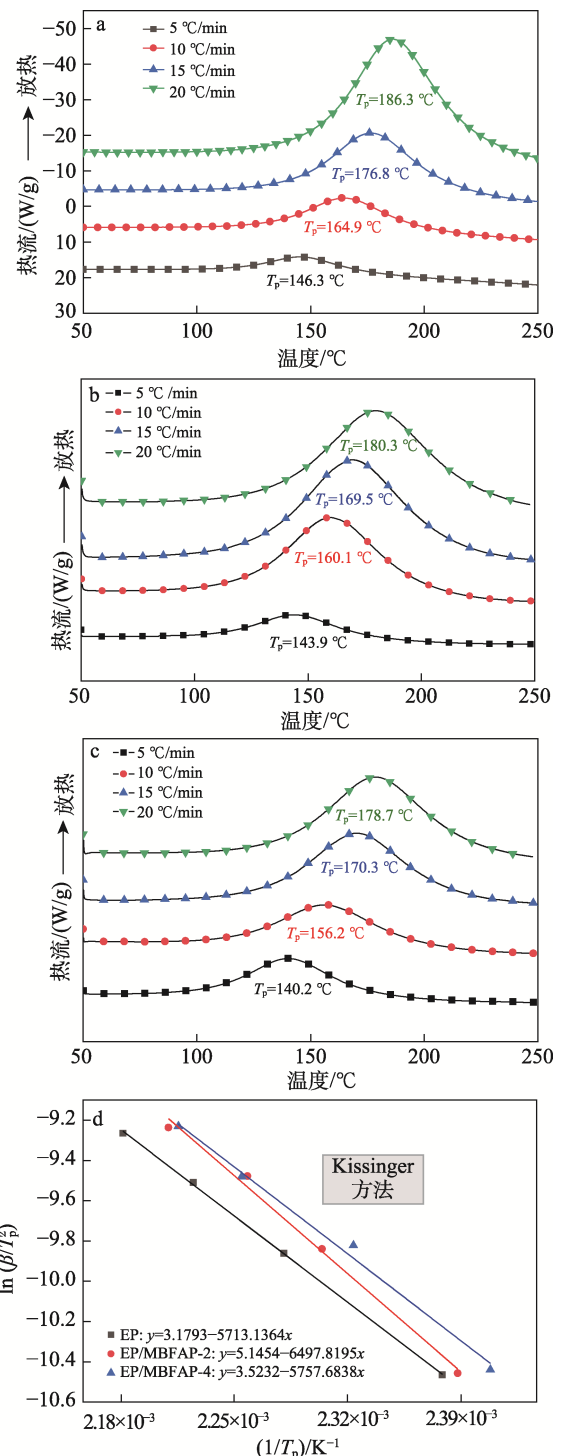


图 2 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 不同升温速率的非等温 DSC 曲线 (a-c) 和 Kissinger 拟合曲线 (d)
Fig. 2 Non-isothermal DSC curves of EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4 at different heating rates (a-c) and Kissinger fitting curves (d)

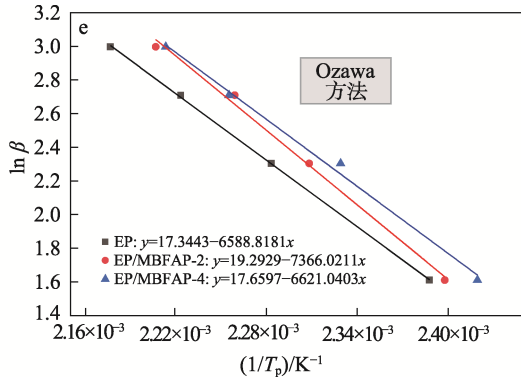


图 2 纯 EP (a)、EP/MBFAP-2 (b) 和 EP/MBFAP-4 (c) 在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线; $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ (e) 和 $\ln \beta-1/T_p$ (f) 的拟合曲线
 Fig. 2 Non-isothermal DSC curves for EP (a), EP/MBFAP-2 (b), and EP/MBFAP-4 (c) at different heating rates; Fitting curves of $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ (e) and $\ln \beta-1/T_p$ (f)

另外, 随着 MBFAP 质量分数的增加, 同一升温速率下, T_p 呈现降低趋势。这是因为, MBFAP 的仲胺基团参与 EP 固化反应, 起到了催化固化的作用, 从而导致 EP 能够在较低温度下固化。

从图 2d、e 及表 2 可以看出, 两种方法计算的 EP/MBFAP 的 E_a 都较纯 EP 要高, 这是因为, MBFAP 存在刚性的苯环和噁唑环基团, 在一定程度上增加了固化反应能垒。

表 2 纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 非等温固化动力学参数
 Table 2 Non-isothermal curing kinetics parameters of pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

样品	E_a /(kJ/mol)	
	Kissinger 法	Ozawa 法
纯 EP	47.5000	52.0715
EP/MBFAP-2	54.0227	58.2138
EP/MBFAP-4	47.8700	52.3260

2.3 阻燃 EP 热稳定性分析

图 3 为 MBFAP、纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 TG 和 DTG 曲线, 相关数据列于表 3。

从图 3 和表 3 可以看出, 阻燃剂 MBFAP 的 $T_{5\%}$ 为 256.7 °C, 高于 EP 的热固化温度 (140 °C), 低于纯 EP 的 $T_{5\%}$ (368.0 °C), 一方面说明阻燃剂 MBFAP 在 EP 热固化过程中不会分解, 另一方面表示在高温热解过程中, MBFAP 会在 EP 之前分解释放阻燃成分, 以起到阻燃效果。另外, 随着 MBFAP 阻燃剂添加量的增加, $T_{5\%}$ 、 T_{max} 、 R_{max} 都减小, 这是因为, MBFAP 的加入促进了 EP 基体提前分解, 同时降低热分解速率。

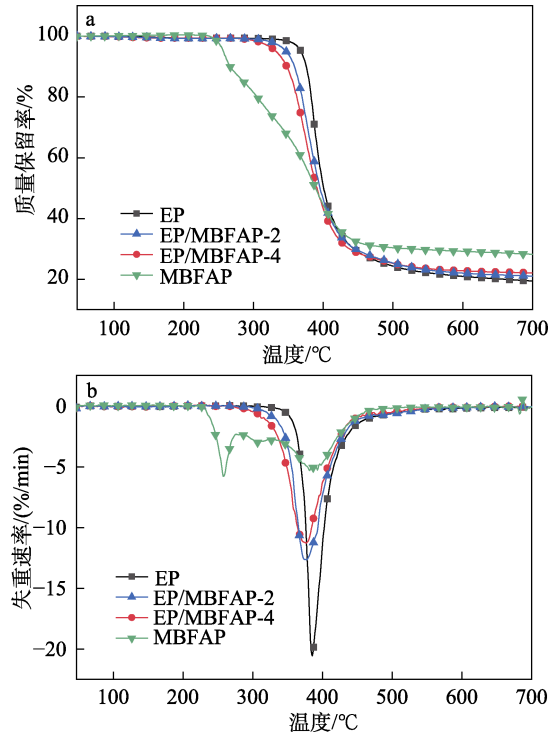


图 3 MBFAP、纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
 Fig. 3 TG (a) and DTG (b) curves of MBFAP, pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

表 3 MBFAP、纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 TG 及 TGA 数据
 Table 3 TG and TGA data for MBFAP, pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{max}/(\%/min)$	$CR_{700}/\%$
纯 EP	368.0	384.9	20.6	19.3
EP/MBFAP-2	345.8	375.9	12.5	21.0
EP/MBFAP-4	332.1	375.1	11.2	22.0
MBFAP	256.7	257.7, 381.7	5.8, 5.3	28.2

注: $T_{5\%}$ 为热失重 5% 时的温度; T_{max} 为最大分解温度; R_{max} 为最大分解速率; CR_{700} 为 700 °C 残炭率。

同时可以看到, 随着 MBFAP 添加量的增大, CR_{700} 增大, 这表明 MBFAP 的加入提高了 EP 在热分解过程的成炭能力。综上所述, MBFAP 中高价 P 和 S 元素在高温下, 会产生硫酸盐、磷酸及磷酸盐类物质, 可以促进炭层有效形成, 从而起到隔绝热和氧气的作用, 达到阻燃的效果。

2.4 阻燃性能分析

表 4 为纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 UL-94 垂直燃烧及 LOI 测定数据。

从表 4 可以看出, 纯 EP 在进行垂直燃烧测试 (UL-94) 过程中, 燃烧剧烈并出现比较严重的熔滴现象, 达不到垂直燃烧的等级要求, LOI 值只有 23.8%。当 MBFAP 加入量为 2% 时, EP/MBFAP-2 的 UL-94 等级达到 V-1 级, 同时熔滴现象消失, LOI

值达到 32.1%；当 MBFAP 加入量为 4%时，EP/MBFAP-4 的 UL-94 等级达到 V-0 级，LOI 值达到 33.5%。表明，加入少量 MBFAP 即对 EP 基体起到较好的阻燃效果。

表 4 纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 UL-94 垂直燃烧及 LOI 测定数据

Table 4 UL-94 vertical burning and LOI measurement data for pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

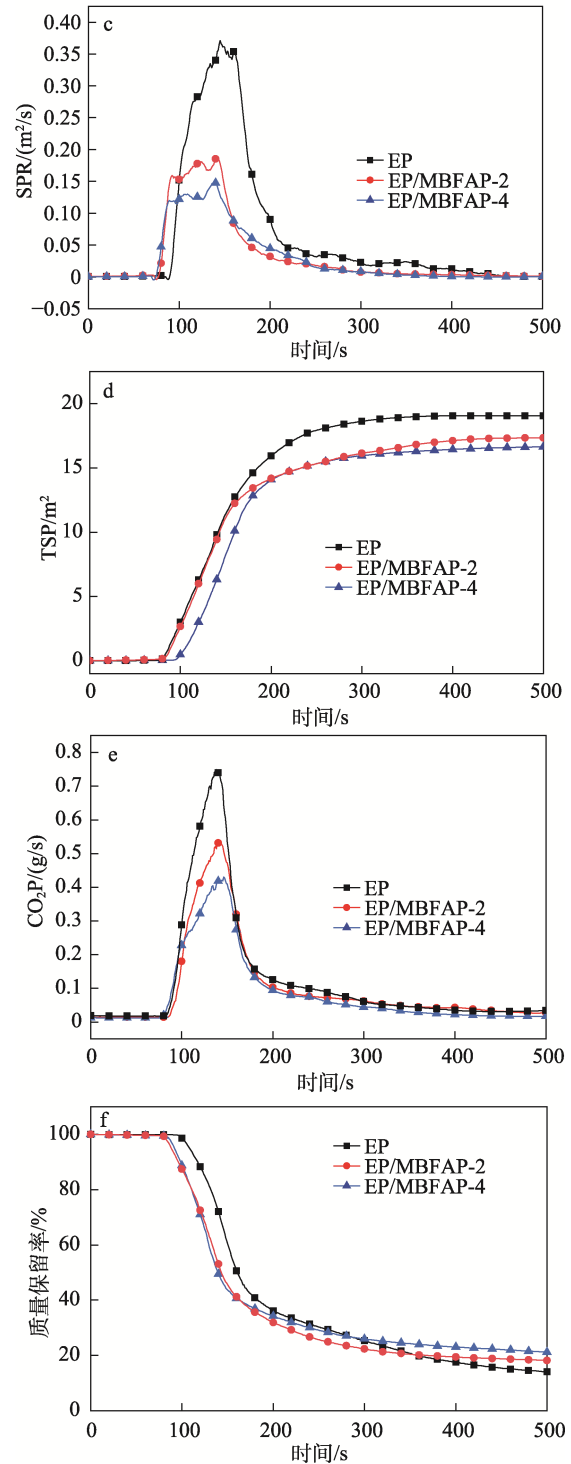
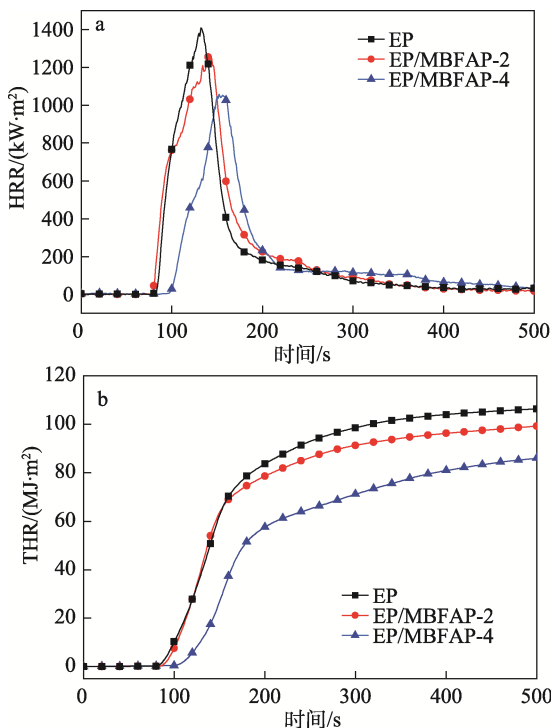
样品	P 质量分数 /%	LOI/%	UL-94		
			$(t_1+t_2)/s$	滴落情况	级别
EP	0	23.8	—	是	None
EP/MBFAP-2	0.15	32.1	9.6+0.5	否	V-1
EP/MBFAP-4	0.31	33.5	4.6+2.1	否	V-0

注： t_1+t_2 为 5 根样条的一次燃烧时间+二次燃烧时间总和的平均值；“—”表示燃烧至夹具，未得到垂直燃烧的等级；None 为达不到标准评级。

2.5 燃烧行为分析

锥形量热测试是一种有效评估聚合物阻燃性能的测试方法。图 4 为纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的热释放率 (HRR)、总热释放量 (THR)、烟气生成速率 (SPR)、总烟气释放量 (TSP)、CO₂ 产率 (CO₂Y) 和燃烧后的残炭与时间的曲线；表 5 是纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的锥形量热测试数据。

HRR 和 THR 是材料燃烧强度的主要数据，HRR 和 THR 比值记为火灾增长速度指数 (FIGRA)，用于表示燃烧过程中的火焰传播速度，材料的 FIGRA 越低，说明材料的防火安全性越高。



a—HRR；b—THR；c—SPR；d—TSP；e—CO₂P，即随着燃烧时间增加产生 CO₂ 的质量，单位为 g/s；f—TG

图 4 纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的锥形量热测试结果

Fig. 4 Conical calorimetric test results of pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

从表 5 可以看出，EP/MBFAP 的点火时间 (TTI) 随着 MBFAP 阻燃剂添加量的增加有所降低，这是因为，MBFAP 的加入会促进 EP 较早分解。纯 EP 的峰值热释放率 (PHRR) 和 THR 值分别为 1409 kW/m²、106.36 MJ/m²，随着 MBFAP 添加量的

增加, EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 PHRR、THR、FIGRA 均有所降低, 与 EP 相比, EP/MBFAP-4 的 PHRR、THR、FIGRA 分别降低了 24.9%、19.2% 和 7.17%, 同时可以看到, 随着 MBFAP 添加量的增大, EP/MBFAP-4 的残炭率从纯 EP 的 14.06% 增加到 21.20%。这表明 MBFAP 的引入有效降低了材料的燃烧强度, 使其具有较好的防火性能。

表 5 纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的锥形量热测试数据

Table 5 Cone calorimeter test data for pure EP, EP/MBFAP-2 and EP/MBFAP-4

指标	样品参数		
	EP	EP/MBFAP-2	EP/MBFAP-4
TTI/s	94±2	86±4	82±1
PHRR/(kW/m ²)	1409±20	1272±14	1058±18
THR/(MJ/m ²)	106.36±2.12	99.28±1.93	85.98±2.25
FIGRA/[kW/(m ² ·s)]	13.25±0.30	12.81±0.54	12.30±0.65
TSP/m ²	19.05±0.71	17.32±0.59	16.63±0.48
av-EHC/(MJ/kg)	26.86±1.12	23.62±0.81	14.61±0.59
av-COY/(kg/kg)	0.28±0.05	0.43±0.03	0.61±0.04
av-CO ₂ Y/(kg/kg)	3.97±0.07	3.83±0.03	2.74±0.05
残炭率/%	14.06±0.32	18.21±0.34	21.20±0.47

注: av-EHC 为平均有效燃烧热; av-COY 为平均 CO 产率; av-CO₂Y 为平均 CO₂ 产率。

火灾中烟雾是导致人员丧生的主要因素, 提高材料的抑烟性能是阻燃材料研究的重点之一。从表 5 还可以看出, EP/MBFAP-4 的 TSP 值 (16.63 m²) 相比纯 EP 的 TSP (19.05 m²) 降低了 12.7%, 表明 MBFAP 的加入可以提高 EP 的抑烟能力。此外, av-EHC 表示燃烧热降解过程中挥发物的燃烧程度, 可以看出, 随着 MBFAP 添加量的增加, av-EHC 值降低, 这表明, MBFAP 具有较好的气相阻燃效果。另外, 随着 MBFAP 添加量的增加, av-COY 增加, 而 av-CO₂Y 降低, 进一步说明, MBFAP 起到气相阻燃效果。相比于纯 EP 的残炭率, EP/MBFAP 有着更高的残炭率, 这是因为, MBFAP 的 P 元素在燃烧热解后产生磷酸和磷酸类盐, 催化 EP 脱水和酯化, 促进了炭层的形成。

2.6 残炭分析

图 5 为采用锥形量热测试后纯 EP、MBFAP-2、MBFAP-4 残炭的实物形貌图及 SEM 图。

从图 5 可以看出, 随着 MBFAP 添加量的增加, 膨胀炭层的高度也随之增大 (图 5a₁~c₁); 另外, 纯 EP 燃烧后的炭层不仅单薄而且存在大量的孔洞和裂缝 (图 5a₂), EP/MBFAP-2 复合材料有明显改善, 但仍有孔洞存在 (图 5b₂), EP/MBFAP-4 复合材料基本形成更加致密和完整的炭层 (图 5c₂), 起到较好的隔绝氧气和燃烧热传递的作用; 材料的

SEM 图 (图 5a₃~c₃) 进一步证明, MBFAP 阻燃剂有利于 EP 复合材料形成连续且紧密的炭层, 这说明少量添加 MBFAP 对于提高 EP 的阻燃性起到很好的效果。

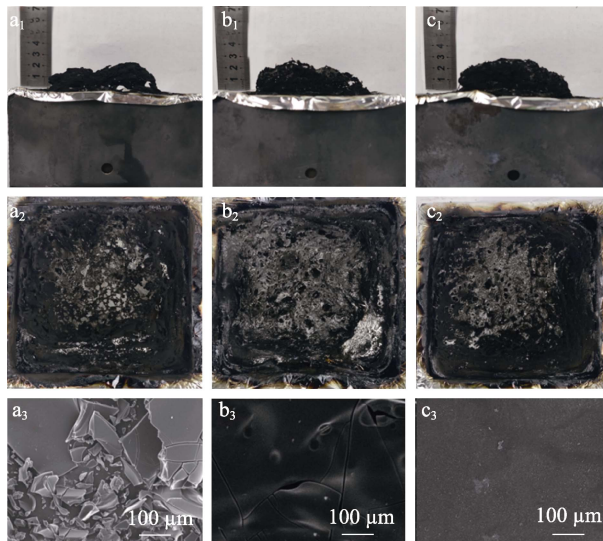


图 5 纯 EP 锥形量热测试后残炭照片前视 (a₁)、俯视图 (a₂) 和 SEM 图 (a₃); EP/MBFAP-2 锥形量热测试后残炭照片前视 (b₁)、俯视图 (b₂) 和 SEM 图 (b₃); EP/MBFAP-4 锥形量热测试后残炭照片前视 (c₁)、俯视图 (c₂) 和 SEM 图 (c₃)

Fig. 5 Char residue following CCT analysis: Front view (a₁), top view (a₂), and SEM image (a₃) of pure EP; Front view (b₁), top view (b₂), and SEM image (b₃) of EP/MBFAP-2; Front view (c₁), top view (c₂), and SEM image (c₃) of EP/MBFAP-4

图 6 为纯 EP 和 EP/MBFAP-4 锥形量热测试后的残炭 XPS 全谱图, 表 6 为残炭的元素质量分数。

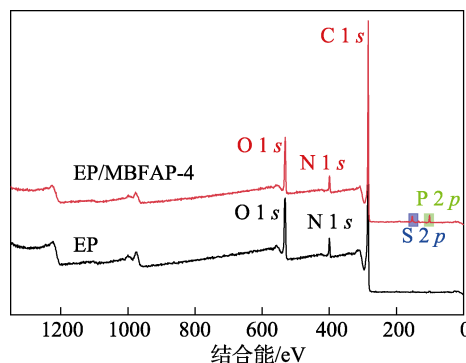


图 6 纯 EP 和 EP/MBFAP-4 锥形量热测试后残炭 XPS 全谱图
Fig. 6 XPS full spectra of the residual char after CCT for pure EP and EP/MBFAP-4

从图 6 可以看出, 对比纯 EP, EP/MBFAP-4 新增了 P、S 元素的 P 2p 和 S 2p 峰, 这说明 P、S 元素参与了 EP 燃烧的成炭过程。从表 6 可以看出, EP/MBFAP-4 残炭有着较低的氧质量分数 (9.31%), 主要是因为, 部分 O 与 P 形成了 PO•和 PO₂•并参与到气相阻燃过程; 同时, 其碳质量分数 (83.12%)

也有所上升, 表明 MBFAP 有利于燃烧过程中炭层的形成, 提高炭层的致密性和抗氧化性能; 最后, 在 EP/MBFAP-4 中发现, 少量的 S、P 元素可以起到凝聚相阻燃作用, 促进致密炭层的形成。

表 6 纯 EP 和 EP/MBFAP-4 CCT 后残炭的元素质量分数
Table 6 Elemental mass fraction of the residual char safter CCT for pure EP and EP/MBFAP-4

样品	元素质量分数/%				
	C	O	N	S	P
EP	80.77	13.29	5.94	0	0
EP/MBFAP-4	83.12	9.31	6.84	0.25	0.48

图 7 为 EP/MBFAP-4 残炭的 C 1s、O 1s、P 2p、S 2p 和 N 1s 的高分辨谱图。

从图 7 可以看出, EP/MBFAP-4 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图中, 结合能 284.8 eV 处峰归属于芳香族和脂肪族化合物的 C—C 和 C—H 键, 结合能 285.8 和 289.6 eV 处峰归属于 C—N、C—O、C—O—P 和 C=O (图 7a); EP/MBFAP-4 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图中, 结合能 531.2 和 532.2 eV 处两个峰, 前者对应 C=O 键和 P=O 键, 后者对应 C—OH、C—O—C 和 C—O—P 键(图 7b); EP/MBFAP-4 的 P 2p 高分辨 XPS 谱图中, 结合能 132.5 和 133.4 eV 处的峰分别对应 P—O—C 和 P=O 键(图 7c), 表明 MBFAP 在燃烧过程中会产生含磷酸盐结构的产物, 它们覆盖在材料表面阻止了基体的进一步燃烧; EP/MBFAP-4 的 S 2p 高分辨 XPS 谱图中, 结合能 164.4 和 168.7 eV 处的峰分别对应着磺酰基 S 和噻吩基 S (图 7d); EP/MBFAP-4 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图中, 结合能 398.8 和 400.3 eV 处峰分别对应于 C—N 和 C=N (图 7e)。

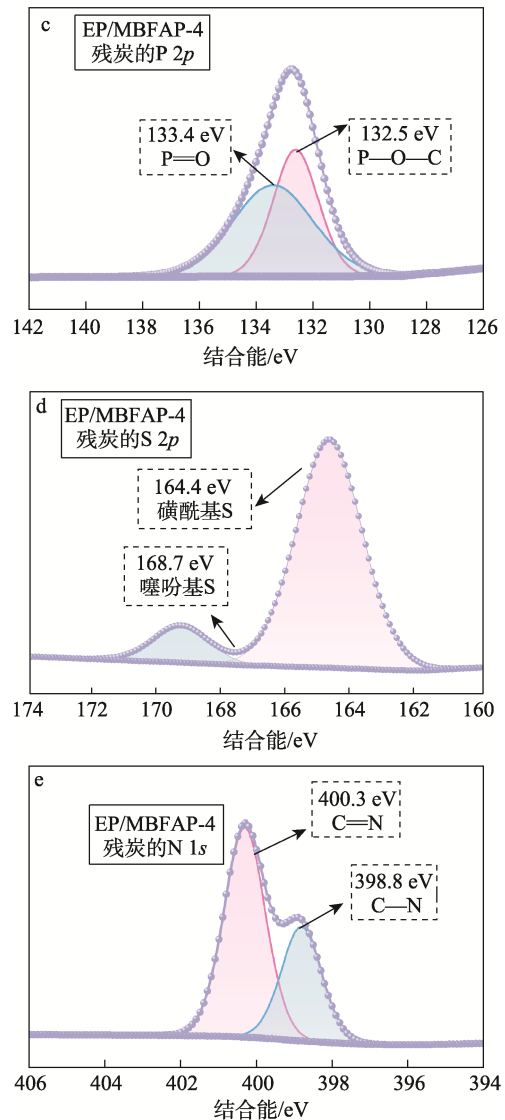
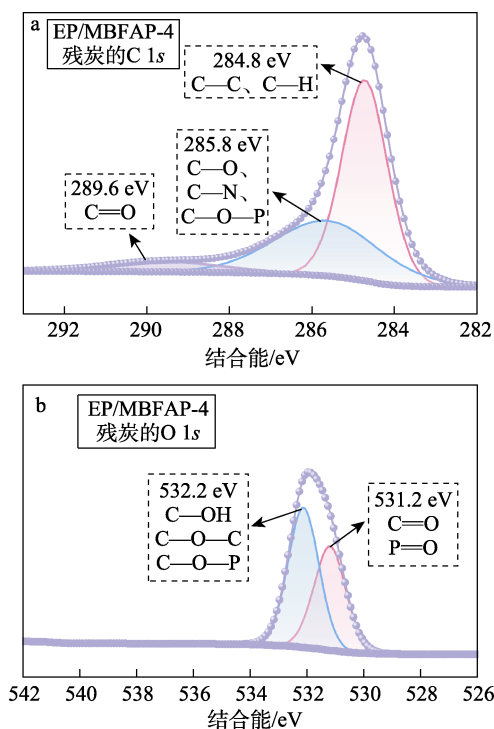


图 7 EP/MBFAP-4 残炭的 C 1s (a)、O 1s (b)、P 2p (c)、S 2p (d) 和 N 1s (e) 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 7 High-resolution XPS spectra of C 1s (a), O 1s (b), P 2p (c), S 2p (d) and N 1s (e) for the residual char of EP/MBFAP-4

结果表明, P 和 N、S 元素在凝聚相中也起到了协同效应, 可以促进稳定炭层的形成, 这一点在焦炭残留物中检测到的含 P、N、S 键中得到了证实。

图 8 为纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 残炭的拉曼光谱图。

拉曼光谱是研究残炭的石墨化程度常用方法之一。拉曼位移 1360 和 1600 cm^{-1} 处的吸收峰分别用 D 带和 G 带表示, D 带衡量炭层晶格的缺陷程度, 表示炭层晶体结构的无序程度; G 带衡量炭结构中 sp^2 混合键结构的有序性, 即残炭的石墨化程度, 也就是有序化的炭层石墨化程度越高, 炭层越致密。用 D 带与 G 带积分面积比 (I_D/I_G) 来评估炭层的石墨化程度 (即炭层结构的有序性), I_D/I_G 值越低, 炭层的石墨化程度越高, 表示炭层的稳定性和连续性

更佳。从图 8 可以看出, 随着 MBFAP 添加量的提高, I_D/I_G 值降低, 这说明, MBFAP 的引入有利于提高 EP 燃烧过程中石墨化程度, 促进稳定且致密的炭层形成, 提高凝聚相的阻燃效果。

2810 cm^{-1})、双酚 A 中的 C—O 和 C—H 键 (1259、1336、1175 cm^{-1})、芳香族化合物 (3067、1513、1604 和 748 cm^{-1})。

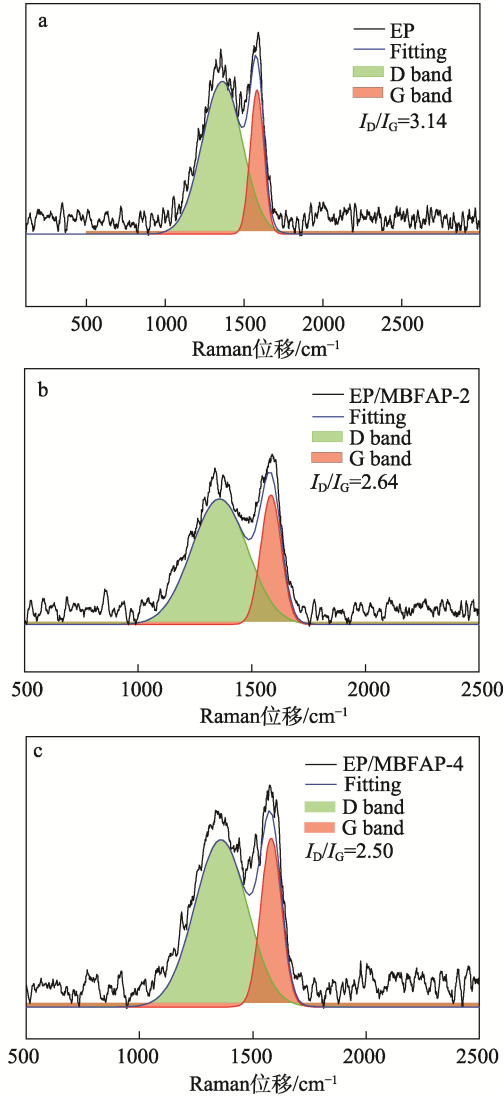


图 8 纯 EP (a)、EP/MBFAP-2 (b) 和 EP/MBFAP-4 (c) 残炭的拉曼光谱图
Fig. 8 Raman spectra of the residual char for pure EP (a), EP/MBFAP-2 (b), and EP/MBFAP-4 (c)

2.7 热解气相产物分析

图 9 为 EP 和 EP/MBFAP-4 在不同温度下气相分解的 FTIR 谱图及 3D-TG-FTIR 谱图。

通过 TG-FTIR 技术可以分析出阻燃 EP 的热解过程中的热解气相产物, 有助于揭示 MBFAP 阻燃 EP 的气相阻燃机理。从图 9 可以看出, 相比于纯 EP 出现热分解产物的温度 (380 $^{\circ}\text{C}$), EP/MBFAP-4 出现热分解产物的温度 (352 $^{\circ}\text{C}$) 较低, 说明 MBFAP 的引入促进了 EP 基材提前分解, 但纯 EP 与 EP/MBFAP-4 的主要热解气相产物基本一致, 主要是 H_2O (3720~3550 cm^{-1})、脂肪族碳氢化合物 (3180~

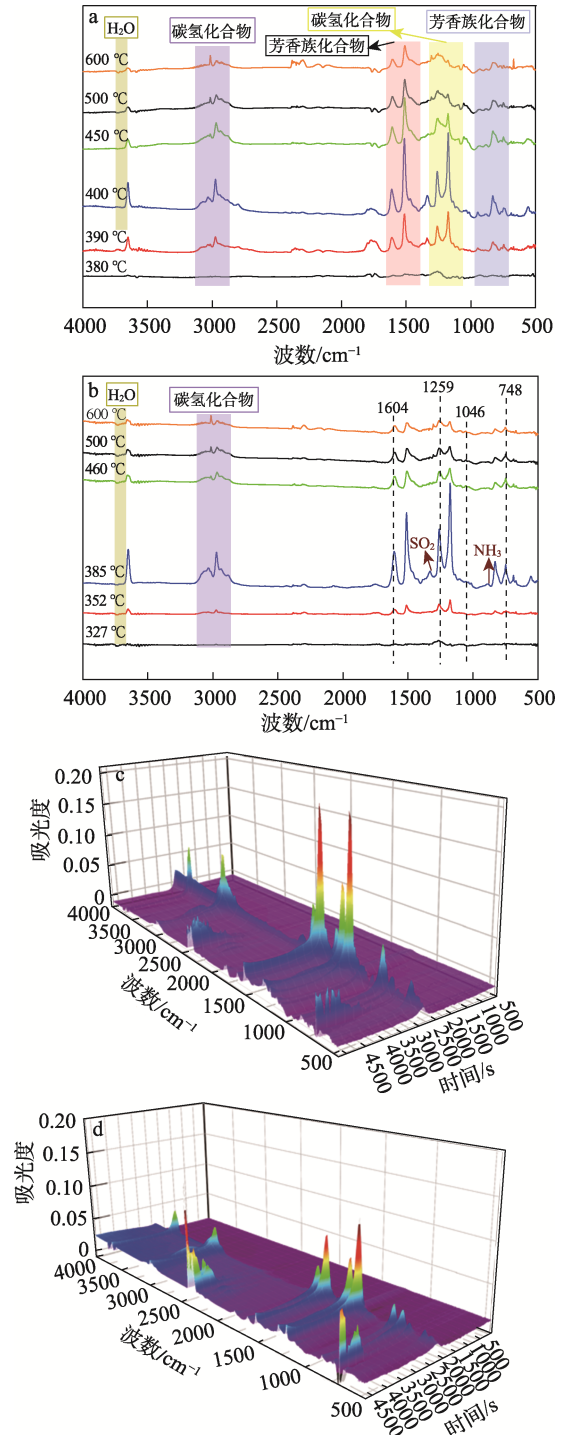
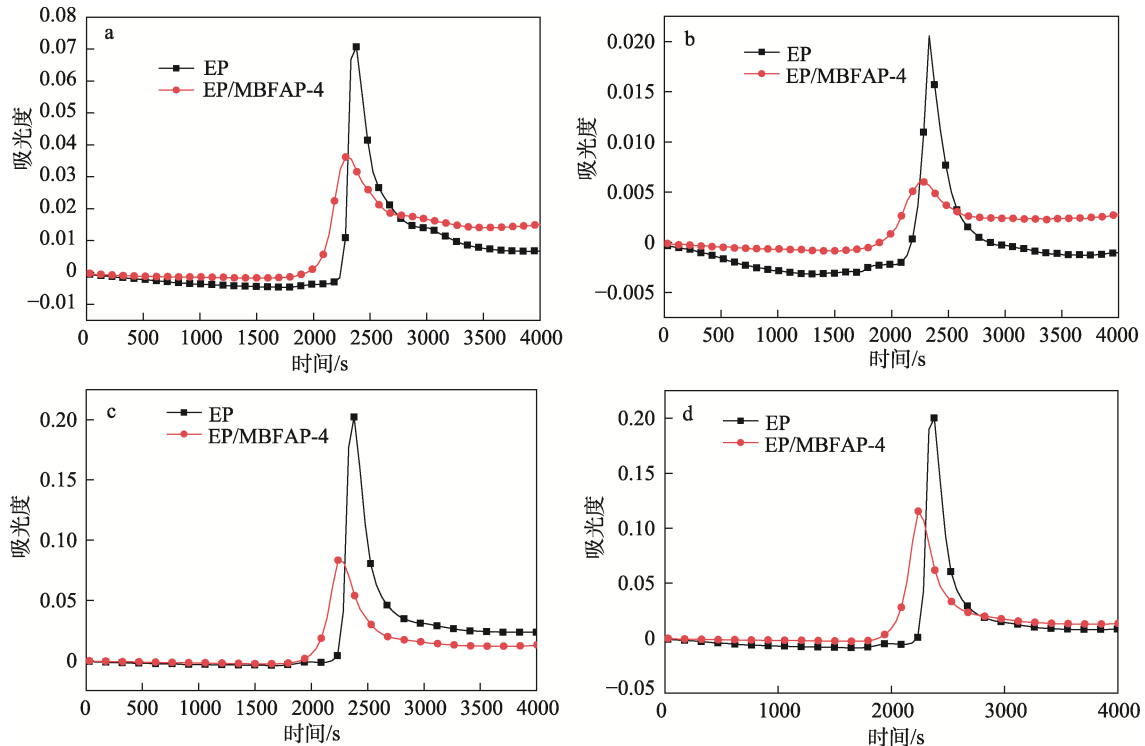


图 9 不同温度下纯 EP (a) 和 EP/MBFAP-4 (b) 气态分解产物的 FTIR 谱图; 纯 EP (c) 和 EP/MBFAP-4 (d) 气态分解产物的三维 3D-TG-FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectra of gaseous decomposition products of pure EP (a) and EP/MBFAP-4 (b) at different temperatures; 3D-TG-FTIR spectra of gaseous decomposition products of pure EP (c) and EP/MBFAP-4 (d)

此外，在 EP/MBFAP-4 的 TG-FTIR 谱图中还发现，1604、1259、1046 cm^{-1} 处峰分别对应 P—O—Ph、P=O 键和 P—O—C 键的伸缩振动。这些结构分解后产生 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 可以捕捉燃烧过程中产

生的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ ，可以终结燃烧的链式反应，起到气相阻燃的作用。

图 10 为主要可燃热解挥发产物的吸收峰的强度随时间变化的曲线。



a—碳氢化合物；b—羰基化合物；c—芳香族化合物；d—烷基醚化合物

图 10 纯 EP 和 EP/MBFAP-4 的主要热解产物吸光度与时间的关系

Fig. 10 Relationship between absorbance of major pyrolysis products of pure EP and EP/MBFAP-4 and time

从图 10 可以看出，相较于纯 EP，EP/MBFAP-4 的可燃热解挥发产物明显降低，表明 MBFAP 的引入降低了 EP 热解过程中可燃挥发组分的含量，有利于减弱 EP 复合材料的燃烧强度，同时有助于更多有机物的成炭，起到较好的气相阻燃

效果。

2.8 MBFAP 阻燃机理分析

通过以上热解产物和残炭的分析，MBFAP 在气相和凝聚相都起到很好的阻燃效果，据此，提出可能的 MBFAP 气相和凝聚相阻燃机理如图 11 所示。

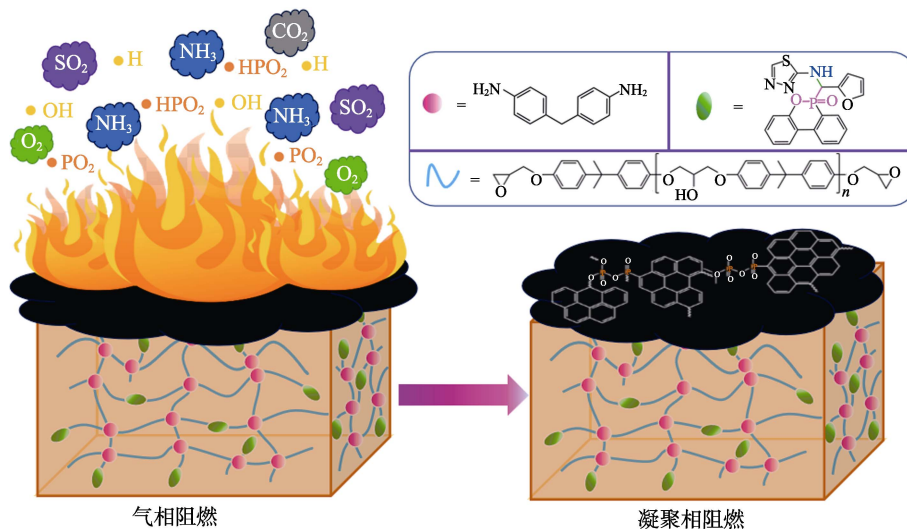


图 11 MBFAP 阻燃机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of flame retardant mechanism of MBFAP-modified EP

从图 11 可以看出, 在燃烧过程中, MBFAP 热解后产生不燃气体 (如 NH_3 、 SO_2 、 CO_2), 能够降低可燃气体和氧气的含量, 并起到吸收一定量燃烧热的作用; 同时, MBFAP 热解产生的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 磷类自由基能够有效捕捉气相燃烧区的 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等燃烧反应的自由基, 阻止燃烧过程自由基链式反应, 进一步降低 EP 的燃烧强度。此外, 在凝聚相中, MBFAP 热解产生的焦磷酸、偏磷酸和多聚磷酸都可以与 EP 基体发生酯化反应, 经过脱水炭化后形成 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键, 从而产生较为紧实的炭层, 起到固炭作用, 这种致密连续的炭层可以起到隔绝可燃气体逃逸到气相燃烧区的作用, 同时有隔绝氧气、阻止热量传播效果, 起到对 EP 基材保护作用^[22-23]。

2.9 透光率分析

图 12 为厚度 3 mm 的纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 覆盖常州大学校徽数码照片。图 13 为纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的 UV-Vis 谱图。



图 12 无覆盖图 (a)、厚度 3 mm 的纯 EP (b)、EP/MBFAP-2 (c) 和 EP/MBFAP-4 (d) 覆盖常州大学校徽数码照片

Fig. 12 Digital images of uncoated graph (a), 3 mm pure EP (b), EP/MBFAP-2 (c), and EP/MBFAP-4 (d) covering "Changzhou University logo"

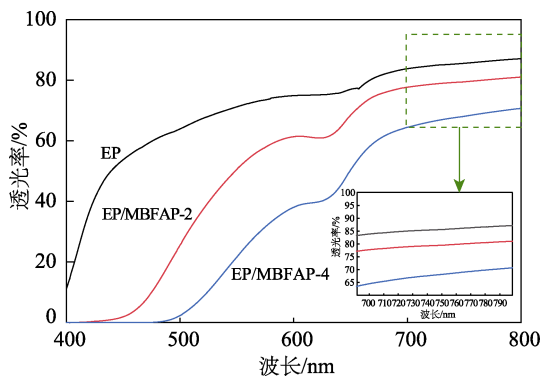


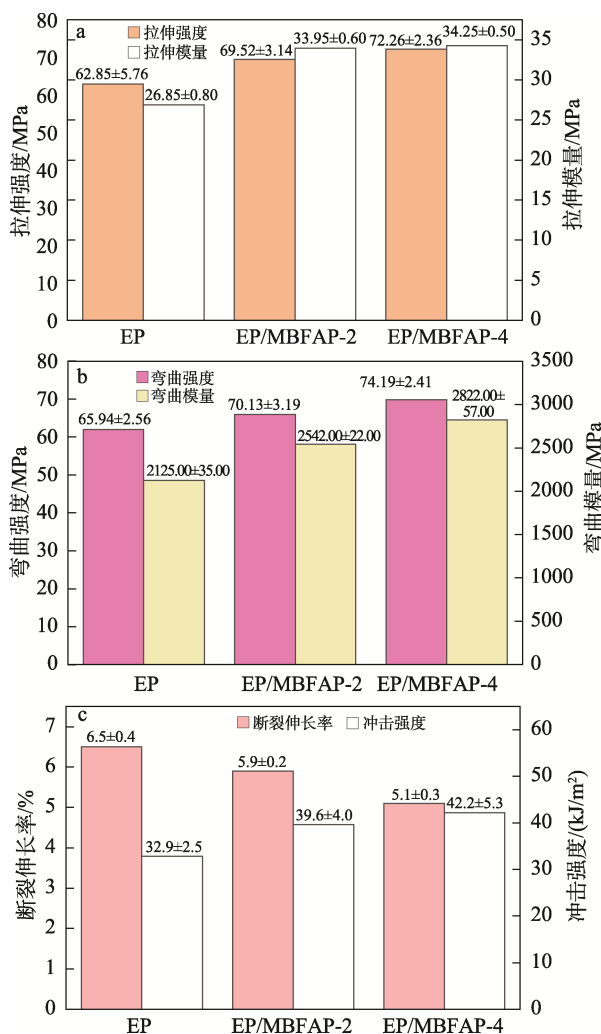
图 13 纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 透光率
Fig. 13 Transmittance of pure EP, EP/MBFAP-2, and EP/MBFAP-4

从图 12 可以看出, 厚度 3 mm 的纯 EP、EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 覆盖下, 常州大学校徽均清晰可见, 表明 MBFAP 对 EP 透明性影响不大。

从图 13 可以看出, EP/MBFAP-4 在 400 ~ 800 nm 波长下的透光率 (70.75%) 相比纯 EP (87.17%) 有所降低, 但仍保持较高的透过率, 表明 EP/MBFAP-4 在微电子封装和光学仪器上有着潜在应用前景。

2.10 力学性能分析

图 14 为纯 EP 和 EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 的力学性能测试结果。



a—拉伸强度和拉伸模量; b—弯曲强度和弯曲模量; c—断裂伸长率和冲击强度

图 14 纯 EP、EP/MBFAP-2、和 EP/MBFAP-4 的力学性能
Fig.14 Mechanical properties for pure EP, EP/MBFAP-2, and EP/MBFAP-4

从图 14 可以看出, EP/MBFAP-2 和 EP/MBFAP-4 拉伸强度 (图 14a) 和弯曲强度 (图 14b) 相较于纯 EP 都有所提升, EP/MBFAP-4 力学性能最优。EP/MBFAP-4 的拉伸强度为 72.26 MPa, 较纯 EP (62.85 MPa) 提高了 14.97%; EP/MBFAP-4 的弯曲强度为 74.19 MPa, 较纯 EP (65.94 MPa) 提高了 12.51%; EP/MBFAP-4 的冲击强度 (无缺口) 为 42.2 kJ/m², 较纯 EP (32.9 kJ/m²) 提高了 28.27%; EP/MBFAP-4 的断裂伸长率 (5.1%) 较纯 EP (6.5%) 略有下降。这是因为, MBFAP 中 P、N、S 元素可以与 EP 分子链形成氢键, 从而提高拉伸强度和弯曲强度; 阻燃剂与 EP 的环氧基团反应, 消耗一定环氧基团, 一定程度降低交联密度, 从而降低复合

材料断裂伸长率。

3 结论

设计并合成一种含 P、N、S 的磷系阻燃剂 MBFAP, 添加到 EP 中制备一系列阻燃 EP, 对改性 EP 热固化行为、热稳定性、阻燃性能、燃烧特性、力学性能及透明度进行了测试与表征, 推测了 MBFAP 对 EP 可能的阻燃机理, 具体结论如下:

(1) MBFAP 中的苯环、噻唑环等刚性基团增加了位阻, 提高固化反应的能垒, 减缓了开环反应的速率。

(2) MBFAP 具有较好的热稳定性, 引入 MBFAP 促进 EP 基材的提前分解, 添加阻燃剂降低了 EP 的热稳定性, 但改善了材料的成炭性能。EP/MBFAP-4 的残炭率从纯 EP 的 14.06% 增加到 21.20%, 提高了材料的阻燃性。

(3) MBFAP 降低了 EP 燃烧强度, 提高 EP 的防火性能。相比于 EP, EP/MBFAP-4 的 PHRR、THR、FIGRA 分别降低了 24.9%、19.2% 和 7.17%。同时, EP/MBFAP-4 的 TSP 值 (16.63 m²) 相比纯 EP (19.05 m²) 降低了 12.7%, 表明 MBFAP 的加入可以提高 EP 的抑烟能力。

(4) 添加了 MBFAP 的 EP 复合材料燃烧后存在连续致密的炭层, 且炭层的石墨化程度提高, 表明 MBFAP 对凝聚相阻燃有着有益效果。

(5) MBFAP 的引入可在一定程度上降低可燃性气体的挥发量, 同时热解后产生不燃气体 (如 NH₃、SO₂、CO₂), 能够降低可燃气体和氧气的含量, 吸收一定量燃烧热, 表明 MBFAP 起到气相阻燃的作用。

本文制备的 EP/MBFAP 复合材料除具有较好的阻燃性能和机械性能, 还兼具一定透明性, 可以为 EP 在光学器件和电子电气领域提供应用的新思路。

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(25): 1-15.
- [2] ZHANG X Y, YU M J, LAINE R M. An approach to epoxy resins: Oxy-silylation of epoxides[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(6): 2249-2263.
- [3] 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(2): 27-31.
- [4] HU G L, ZHANG X Q, BU M L, *et al.* Toughening and strengthening epoxy resins with a new bi-DOPO biphenyl reactive flame retardant[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 178: 111488.
- [5] ZHAO X L (赵晓磊), HOU G X (侯桂香), YU S W (于守武). Progress on research of plant phenolic bio-based epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2022, 38(9): 168-175.
- [6] LI J, AUNG H H, DU B X. Curing regime-modulating insulation performance of anhydride-cured epoxy resin: A review[J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 1-14.
- [7] WU Z W, LU J H, JIANG M Q, *et al.* Novel functionalized isocyanate groups polyhedral oligomeric silsesquioxanes/epoxy composites with advanced thermal and moisture resistance properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(37): 1-11.
- [8] 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.
- [9] HAN M X (韩明轩), XU M J (许苗军), LI B (李斌). Synthesis and flame retardant properties of a novel phosphorous containing flame retardant DOPO-PPO[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2016, 24(2): 98-101.
- [10] LIU D Y, CUI Y H, ZHANG T L, *et al.* Improving the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resins by introducing of DOPO derivative functionalized ZIF-8[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 194(21): 1-13.
- [11] LIU X F, LIU B W, LUO X, *et al.* A novel phosphorus containing semi-aromatic polyester toward flame retardancy and enhanced mechanical properties of epoxy resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380(35): 1-12.
- [12] WANG X L, ZHANG Y S, DAI S W, *et al.* Research progress on high-temperature resistant epoxy molding compounds for power electronics packaging in electric vehicles[J]. *Insulating Materials*, 2024, 12(1): 9-17.
- [13] WAN C Y, LIU M S, LIU S D, *et al.* An efficient and durable DOPO/H₃PO₄-based flame retardant for cotton fabric[J]. *Cellulose*, 2021, 28(11): 7421-7434.
- [14] CHEN M F, LIN X H, LIU C P, *et al.* An effective strategy to enhance the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin by using hyperbranched flame retardant[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(8): 5956-5974.
- [15] 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]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2024, 41(11): 2522-2530.
- [16] XU Q (胥秋), HOU Z M (侯泽明), HUAN X Y (宦宣英), *et al.* Synthesis of flame-retardant DOPS-TEAIC with double functional groups and its properties of flame-retardant epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2024, 40(9): 74-85.
- [17] ZHENG P C, XIN H, ZHENG S C, *et al.* Syringaldehyde-DOPO derivative for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Fire and Materials*, 2024, 48(21): 752-764.
- [18] YE Z J (叶张均), ZHANG Y F (张译夫), AI Y Y (艾钰媛), *et al.* Preparation of cardanol-based flame retardant and its flame retardant and smoke suppression effect on epoxy resin[J]. *Engineering Plastics Application* (工程塑料应用), 2024, 52(11): 18-25.
- [19] OZAWA T. Estimation of activation energy by isoconversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 1992(203): 159.
- [20] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956(57): 217.
- [21] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957(29): 1702.
- [22] JIAN R K, AI Y F, XIA L, *et al.* Single component phosphamide based intumescent flame retardant with potential reactivity towards low flammability and smoke epoxy resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371(14): 529-539.
- [23] ZHANG C H, LIU Z Y, ZHANG T D, *et al.* High temperature resistance and excellent electrical insulation in epoxy resin blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(35): 1-12.