毫米波封装结构用DOPO衍生物改性COP复合材料的制备与电学性能研究

赵玉红，谷军闪

（河南科技职业大学，河南 周口 466000）

摘　要：针对5G通信及毫米波雷达封装材料对低介电、阻燃及热稳定性的多重需求，研究设计合成一种对称结构的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）-六亚甲基二异氰酸酯（HDI）阻燃剂，以环烯烃聚合物（COP）为基体，采用溶液流延法制备COP/DOPO-HDI复合材料，系统研究DOPO-HDI阻燃剂对复合材料微观形貌、力学性能、热稳定性、阻燃性能及热氧老化行为的影响。结果表明：当DOPO-HDI质量分数为4%时，复合材料的综合性能最优。COP/4%DOPO-HDI的极限氧指数为34.4%，达到UL-94 V-0级，峰值热释放率和总热释放量显著降低，燃烧残炭形成致密连续结构。自由基清除能力分析证实DOPO-HDI能够有效捕获羟基自由基，抑制氧化链式反应。研究通过分子对称性设计策略，在不牺牲阻燃核心结构的前提下实现了低介电损耗与抗热氧老化功能的协同，为高性能毫米波封装材料的开发提供参考。

关键词：COP复合材料；阻燃性能；介电性能；热氧老化

中图分类号：TB332　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-3360（2026）09-0075-07

DOI：10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.09.014

Study on Preparation and Electrical Properties of DOPO Derivative Modified COP Composites for Millimeter Wave Packaging Structures

ZHAO Yuhong, GU Junshan

(Henan Vocational University of Science and Technology, Zhoukou 466000, China)

Abstract: To address the multiple requirements of low dielectric constant, flame retardancy, and thermal stability for packaging materials used in 5G communication and millimeter-wave radar applications, a flame retardant with a symmetric structure, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)-hexamethylene diisocyanate (HDI), was designed and synthesized. Using cycloolefin polymer (COP) as the matrix, COP/DOPO-HDI composites were prepared via solution casting. The effects of DOPO-HDI flame retardant on the microstructure, mechanical properties, thermal stability, flame retardancy, and thermo-oxidative aging behavior of the composites were systematically investigated. The results showed that the composite exhibited optimal overall performance at a DOPO-HDI mass fraction of 4%. The COP/4%DOPO-HDI composites achieved a limit oxygen index of 34.4% and passed the UL-94 V-0 rating, the peak heat release rate and total heat release were significantly reduced, respectively, with the formation of a dense and continuous char residue. Free radical scavenging analysis confirmed that DOPO-HDI could effectively capture hydroxyl radicals and inhibit oxidative chain reactions. Through a molecular symmetry design strategy, the study achieved the synergistic integration of low dielectric loss and anti-thermo-oxidative aging functionality without compromising the flame-retardant core structure, providing a reference for the development of high-performance packaging materials for millimeter-wave applications.

Keywords: COP composites; Flame retardancy; Dielectric properties; Thermal-oxidative aging

收稿日期Submitted date 2025-11-26；修回日期Revised date 2025-12-21；录用日期Accepted date 2026-01-23

基金项目：周口市哲学社会科学调研课题项目（ZKSKDY-2024-382）

联系人，yuhong136736@126.com

引用本文：赵玉红，谷军闪．毫米波封装结构用DOPO衍生物改性COP复合材料的制备与电学性能研究[J]．塑料科技，2026，54(9)：75-81．

Citation：ZHAO Y H, GU J S. Study on preparation and electrical properties of DOPO derivative modified COP composites for millimeter wave packaging structures[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(9): 75-81.

随着5G通信、毫米波雷达及高频高速封装技术的快速发展，毫米波频段对封装材料提出了更高的性能要求。在毫米波频率下，材料的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)直接影响信号衰减与传输稳定性，因此低D_k与低D_f成为核心指标[1]。同时，高功率与高集成度器件在运行过程中易产生热积聚，对材料的热稳定性与阻燃性能提出了严苛要求[2]。因此，开发兼具低介电、阻燃及长期热氧稳定性的功能聚合物体系具有重要意义。

环烯烃聚合物(COP)分子链主要由饱和碳氢结构组成，几乎不含极性基团，表现出较低的吸水率、优良的尺寸稳定性和较低的D_k，在高频封装领域具有良好的应用前景[3]。然而，COP属于易燃聚烯烃材料，燃烧时热释放速率高，在长期热氧环境下易发生自由基氧化降解，导致分子链断裂和介电性能衰减，制约其在该领域的应用[4]。因此，在保持低极化特性的同时赋予其阻燃与抗老化功能，是亟须解决的关键问题。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)因其气相捕获自由基与凝聚相促进成炭的协同阻燃机制，在聚合物阻燃领域应用广泛[5-6]。然而，将其直接引入高频通信基材时面临双重挑战：一方面，DOPO分子结构不对称，其阻燃官能团P═O键极性较强，易加大高频信号下的D_f[7]；另一方面，小分子DOPO易迁移，损害复合材料的长期稳定性。DOPO的阻燃效能高度依赖P═O结构，无法通过简单削减极性来平衡介电性能[8]。LAO等[9]和PAUL等[10]研究表明，分子极化行为不仅受化学键极性影响，更取决于分子整体的空间对称性。

因此，本研究提出一种分子设计策略，通过桥联基团连接两个DOPO单元，构建具有高度对称结构的衍生物。该设计旨在利用空间对称性制约局部偶极矩，以降低宏观极化强度。分子量的提升可减少单位质量内的可极化分子数量，从而在不牺牲阻燃核心结构的前提下减小D_f。基于上述思路，选择六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为桥联单元对DOPO进行改性。HDI两端含有反应活性的—NCO基团，可与DOPO中的P—H键发生加成反应，将两个DOPO单元通过柔性六亚甲基链段连接，构建结构更为对称的DOPO-HDI分子。该结构在保留P═O阻燃基团的同时，还能通过对称性与分子体积效应调控极化行为，为低介电性能的实现提供分子设计基础。该反应过程引入含氮结构并形成N—H键。含氮官能团在高温氧化环境中可参与自由基捕获与链终止反应，从而抑制聚合物的热氧降解过程[11-12]。因此，HDI桥联不仅能够实现分子结构的对称化调控，还赋予材料潜在的自由基清除能力，使阻燃与抗老化功能在同一分子体系中实现耦合。本研究合成多功能阻燃剂DOPO-HDI，采用溶液流延法制备COP/DOPO-HDI复合材料，系统研究DOPO-HDI含量对复合材料形貌、力学性能、热稳定性、介电性能及热老化行为的影响，重点探讨对称结构调控极化行为及含磷-含氮协同阻燃机制，旨在构建兼具阻燃、低D_f及抗热氧老化性能的毫米波封装复合材料体系。

1 实验部分

1.1 主要原料

DOPO，质量分数≥97%，上海麦克林生化科技股份有限公司；四氢呋喃(THF)，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；HDI，质量分数≥99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；三乙胺，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲苯，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；COP树脂，ACOC3030，无锡阿科力科技股份有限公司；无水乙醇，分析纯，南京化学试剂股份有限公司。

1.2 仪器与设备

电子分析天平，ME204E，梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司；磁力加热搅拌器，RCT basic，德国IKA公司；真空干燥箱，DZF-6050，上海精宏实验设备有限公司；高速离心机，TG16-WS，湖南湘仪实验室仪器开发有限公司；扫描电子显微镜(SEM)，Sigma 300，德国蔡司公司；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，Nicolet iS10，美国赛默飞世尔科技公司；电子万能材料试验机，5967，美国英斯特朗公司；简支梁冲击试验机，XJJD-5，承德市金建检测仪器有限公司；热重分析仪(TG)，TGA 5500，美国TA仪器公司；锥形量热仪，FTT0007，英国Fire Testing Technology公司；极限氧指数仪(LOI)，JF-3，南京江宁分析仪器有限公司；水平垂直燃烧测试仪，CZF-5，南京江宁分析仪器有限公司；矢量网络分析仪，N5224B，是德科技(中国)有限公司；电子顺磁共振波谱仪，A300，德国布鲁克公司；高温老化试验箱，DHG-9070A，上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 DOPO-HDI阻燃剂的制备

将干燥的0.1 mol DOPO、0.05 mol HDI和50 mL THF依次加入干燥的反应烧瓶中，加入0.2 mL三乙胺作为催化剂，在50 ℃下搅拌反应10 h。反应结束后，将混合物以8 000 r/min的速率离心10 min，取出沉淀物并用无水乙醇洗涤3次，以去除残留溶剂。将所得沉淀物置于60 ℃真空干燥箱中干燥12 h至恒重，用玛瑙研钵研磨成粉末。将粉末过500目不锈钢筛网，得到DOPO-HDI。

1.3.2 COP/DOPO-HDI复合材料的制备

采用溶液流延法制备COP/DOPO-HDI复合材料。将COP树脂溶于甲苯中，配制成质量分数为50%的溶液，磁力搅拌2 h至完全溶解。表1为COP/DOPO-HDI复合材料的配方。将DOPO-HDI粉末按表1配方加入10 mL甲苯中，超声分散30 min，形成均匀悬浮液。将DOPO-HDI悬浮液缓慢滴入COP溶液中，继续搅拌2 h，使填料在基体中充分分散。将所得混合溶液静置脱泡30 min，倾倒在模具中，室温下静置12 h，使大部分溶剂挥发。将混合溶液转移至真空干燥箱中，在80 ℃下干燥6 h，以去除残留溶剂。冷却后得到COP/DOPO-HDI复合材料，COP对照组采用

相同方法制备得到。

表1 COP/DOPO-HDI复合材料的配方

Tab.1 Formula of COP/DOPO-HDI composites 单位:g

样品编号	m_{COP}	$m_{DOPO-HDI}$
COP对照组	100	0
COP/1%DOPO-HDI	99	1
COP/2%DOPO-HDI	98	2
COP/3%DOPO-HDI	97	3
COP/4%DOPO-HDI	96	4
COP/5%DOPO-HDI	95	5

1.4 性能测试与表征

SEM测试:测试前对表面进行喷金处理,加速电压为10 kV。利用扫描电子显微镜观察锥形量热测试后燃烧残余炭层的微观结构,以分析阻燃机理。

FTIR测试:测试采用衰减全反射模式,扫描范围为4 000~400 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为32次。

力学性能测试:采用电子万能材料试验机按照GB/T 9341—2008进行弯曲性能测试[13],试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,弯曲速率为2 mm/min。按照GB/T 1040.2—2022进行拉伸性能测试[14],采用I型哑铃形试样,总长为170 mm,窄平行部分长度为80 mm,窄部分宽度为10 mm,厚度为4 mm,标距为75 mm,拉伸速率为5 mm/min。采用简支梁冲击试验机按照GB/T 1043.1—2008进行冲击强度测试[15],试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,缺口深度为2 mm。每组测试3个平行样,取平均值。

TG测试:称取约5 mg样品置于氧化铝坩埚中,在氮气气氛下(流速为50 mL/min),以20 ℃/min的升温速率从室温升至800 ℃,记录样品质量随温度的变化曲线,得到初始分解温度(t_d)、最大分解温度(t_{max})及残炭率。

锥形量热分析:采用锥形量热仪按照GB/T 2406.2—2009进行测试[16],热辐射通量为50 kW/m^2,试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm,记录热释放速率(HRR)、峰值热释放速率(PHRR)及总热释放量(THR)等参数。

LOI测试:使用极限氧指数仪测定样品的LOI,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

垂直燃烧测试:采用水平垂直燃烧测试仪按照GB/T 1408.1—2016测定样品的燃烧等级[17],样品尺寸为125 mm×13 mm×4 mm,记录第一次点燃后燃烧时间(t_1)和第二次点燃后燃烧时间(t_2),观察熔滴现象。

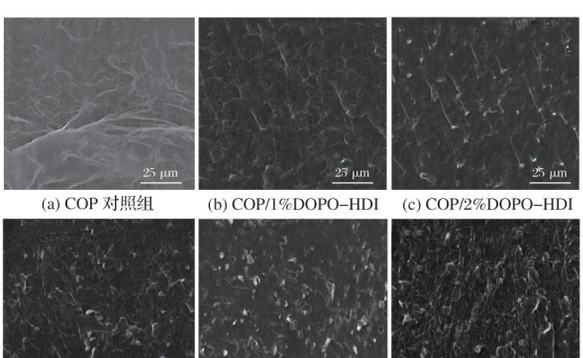
热老化性能测试:采用矢量网络分析仪,波导法在10 GHz频率下测试复合材料的D_k和D_f。将样品置于150 ℃的高温老化试验箱中进行热氧老化实验,老化周期设置为0~14 d,分别在0、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 d定期取样。测试前将样品加工至与波导法兰(WR-90)相匹配的尺寸,以确保测试精度。采用指数函数对D_f随老化时间的变化曲线进行拟合,以定量分析老化速率及材料的抗老化稳定性。采用傅里叶变换红外光谱仪对0 d和14 d的样品进行分析,通过计算羰基指数(CI),即1 780 cm^{-1}处羰基峰面积与参比峰面积之比,来评估热氧老化过程中的氧化程度。

自由基清除能力(EPR)分析:采用电子顺磁共振波谱仪评估DOPO基衍生物对羟基自由基(·OH)的捕获能力。以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为自旋捕获剂,配制质量浓度为100 mmol/L的DMPO水溶液。在含有·OH的Fenton反应体系中,分别加入不同浓度的DOPO基衍生物,混合均匀后迅速吸入毛细管中封口测试。

2 结果与讨论

2.1 COP/DOPO-HDI复合材料的SEM分析

图1为COP/DOPO-HDI复合材料的SEM照片。从图1可以看出,未添加DOPO-HDI时,COP对照组呈均匀光滑的形貌特征。当DOPO-HDI质量分数为1%时,COP基体出现少量不规则分布的颗粒。随着DOPO-HDI含量的增加,COP基体颗粒分布密度显著提升,但仍能够维持良好的单分散状态,表明阻燃剂DOPO-HDI已成功引入体系。当DOPO-HDI质量分数提升至5%时,部分区域出现明显的颗粒聚集现象。



(a) COP对照组 (b) COP/1%DOPO-HDI (c) COP/2%DOPO-HDI

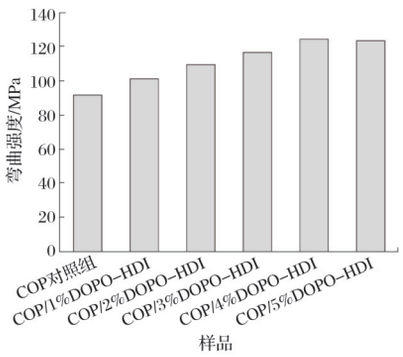
(d) COP/3%DOPO-HDI (e) COP/4%DOPO-HDI (f) COP/5%DOPO-HDI

图1 COP/DOPO-HDI复合材料的SEM照片(400×)

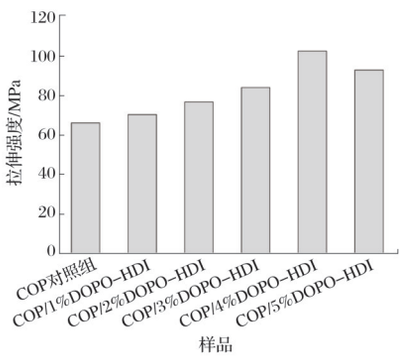
Fig.1 SEM images of COP/DOPO-HDI composites (400×)

2.2 COP/DOPO-HDI复合材料的力学性能分析

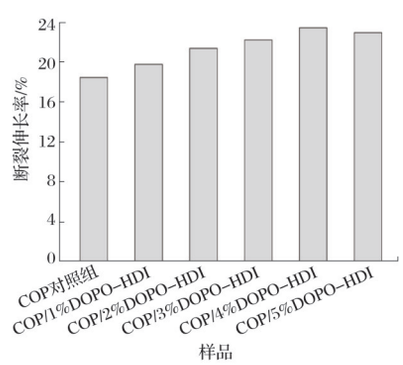
图2为COP/DOPO-HDI复合材料的力学性能。从图2可以看出,与COP对照组相比,随着DOPO-HDI含量的增加,复合材料的力学性能呈先升高后降低的趋势,但整体均高于COP对照组。这表明DOPO-HDI在COP基体中具有良好的分散性,能够增强复合材料的整体结构。当DOPO-HDI质量分数为4%时,COP/4%DOPO-HDI复合材料的综合力学性能最佳,其弯曲强度、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别为124.36 MPa、102.37 MPa、23.51%和12.84 kJ/m^2,材料的刚性、韧性和抗冲击性能显著增强。其原因在于低含量DOPO-HDI在COP基体中分散均匀,其刚性磷杂芳环结构能够限制分子链运动并提高应力传递效率,从而增强材料强度[18],但过量DOPO-HDI会因界面相容性不足导致团聚,使复合材料的力学性能下降[19]。



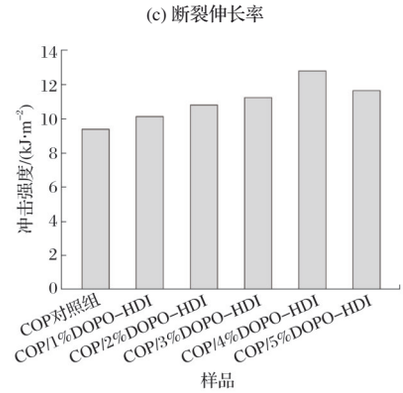
(a) 弯曲强度



(b) 拉伸强度



(c) 断裂伸长率



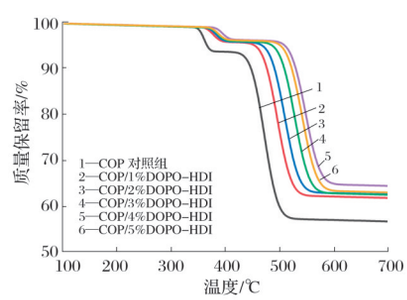
(d) 冲击强度

图2 COP/DOPO-HDI复合材料的力学性能

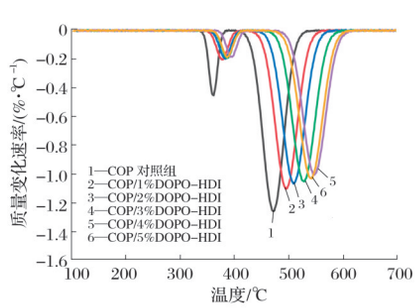
Fig.2 Mechanical properties of COP/DOPO-HDI composites

2.3 COP/DOPO-HDI复合材料的TG分析

图3为COP/DOPO-HDI复合材料的TG和DTG曲线。从图3可以看出，COP对照组的t_d为365.7 ℃，t_{max}为472 ℃，其热分解过程中残炭率随温度升高呈持续递减趋势，反映出基体材料的典型热分解特征。引入DOPO-HDI后，复合材料的热稳定性能得到显著改善。当DOPO-HDI质量分数为4%时，COP/4%DOPO-HDI表现出最优的热稳定性，其t_d和t_{max}分别提升至507.2 ℃和547.6 ℃，在500 ℃高温下的残炭率较COP对照组增加36%，充分证实了该复合材料在高温环境中的优异稳定性。然而，当DOPO-HDI质量分数为5%时，复合材料的热分解温度出现轻微下降，残炭率也略低于COP/4%DOPO-HDI。其原因在于DOPO-HDI的磷基团在热分解初期促进炭层形成，形成隔热保护层，减缓基体热分解速率。同时，其分子间作用力与对称结构有助于增强基体链间相互作用，抑制链段运动，从而提高复合材料的热分解温度和热稳定性[20-21]。而过量的DOPO-HDI会降低其在基体中的分散性，从而削弱热稳定性的提升效果。



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图3 COP/DOPO-HDI复合材料的TG和DTG曲线

Fig.3 TG and DTG curves of COP/DOPO-HDI composites

2.4 COP/DOPO-HDI复合材料的阻燃性能分析

2.4.1 燃烧行为与热释放特性

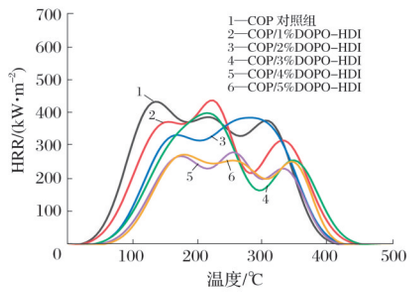
图4为COP/DOPO-HDI复合材料的HRR与THR曲线。从图4可以看出，COP对照组表现出显著的热释放特性，PHRR达到400.6 kW/m^2，THR高达105.54 MJ/m^2。引入DOPO-HDI后，复合材料的燃烧性能得到显著改善，PHRR和THR均显著降低，峰值时间得到延迟。

表2为锥形量热测试与UL-94可燃性测试结果。从表2可以看出，COP对照组阻燃性能较差，其LOI仅为25.1%，燃烧时间t_1和t_2分别为12 s和13 s，未达到UL-94标准的最低等级要求。随着DOPO-HDI含量的增加，复合体系的阻燃性能呈明显的梯度增强趋势。当DOPO-HDI质量分数为1%时，COP/1%DOPO-HDI复合材料的LOI提升至26.3%，燃烧时间t_1和t_2降至10 s和11 s，UL-94

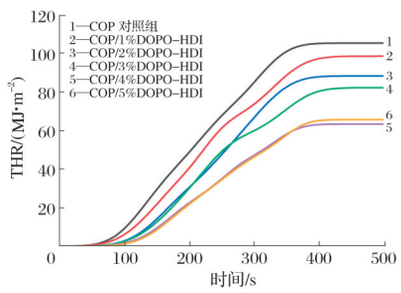
等级为V-2，初步验证了阻燃改性的有效性。当DOPO-HDI质量分数为2%和3%时，COP/2%DOPO-HDI和COP/3%DOPO-HDI的LOI分别提升至28.8%和30.2%，燃烧时间t_1、t_2进一步缩短为9 s、8 s和9 s、6 s，均达到UL-94 V-1等级。当DOPO-HDI质量分数为4%和5%时，COP/4%DOPO-HDI和COP/5%DOPO-HDI的LOI分别为34.4%和36.5%，燃烧时间t_1、t_2显著缩短至8 s、5 s和4 s、2 s，均满足UL-94 V-0等级要求，证实了DOPO-HDI阻燃剂对COP基体有显著的阻燃增效作用。当DOPO-HDI质量分数为4%时，COP/4%DOPO-HDI复合材料的燃烧性能最佳。

2.4.2 阻燃机理分析

图5为COP/DOPO-HDI复合材料燃烧残余炭层的SEM照片。从图5可以看出，当DOPO-HDI的质量分数从1%提升至4%时，复合材料残炭的微观形貌发生显著变化，表面孔洞数量明显减少，炭层致密程度逐步提高。当DOPO-HDI的质量分数为4%时，复合材料的炭层形成均匀致密的连续结构，这种结构特征对提升材料的隔热性能和阻燃效果具有显著促进作用。然而，当DOPO-HDI的质量分数增加至5%时，炭层表面出现局部凸起和孔洞结构缺陷，这种现象可能与DOPO-HDI的含量过高引起的颗粒团聚效应有关。



(a) HRR曲线



(b) THR曲线

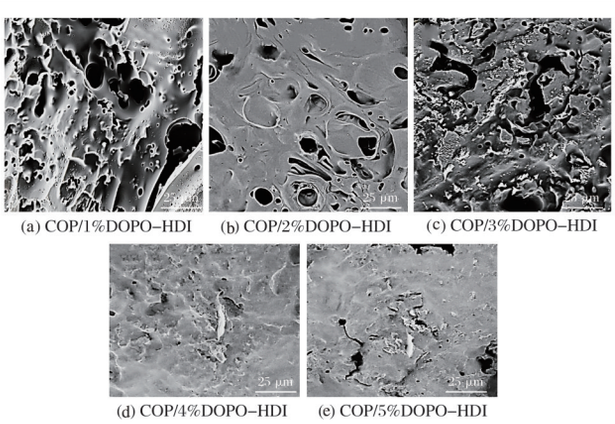
图4 COP/DOPO-HDI复合材料的HRR与THR曲线

Fig.4 HRR and THR curves of COP/DOPO-HDI composites

表2 锥形量热测试与UL-94可燃性测试结果

Tab.2 Results of cone calorimetry test and UL-94 flammability test

样品编号	t_1/s	t_2/s	LOI/%	UL-94等级	有无熔体滴落	是否引燃棉花
COP对照组	12	13	25.1	NR	有	是
COP/1%DOPO-HDI	10	11	26.3	V-2	有	否
COP/2%DOPO-HDI	9	8	28.8	V-1	无	否
COP/3%DOPO-HDI	9	6	30.2	V-1	无	否
COP/4%DOPO-HDI	8	5	34.4	V-0	无	否
COP/5%DOPO-HDI	4	2	36.5	V-0	无	否



(a) COP/1%DOPO-HDI (b) COP/2%DOPO-HDI (c) COP/3%DOPO-HDI

(d) COP/4%DOPO-HDI (e) COP/5%DOPO-HDI

图5 COP/DOPO-HDI复合材料燃烧残余炭层的SEM照片(400×)

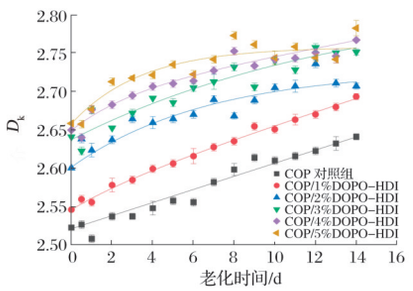
Fig.5 SEM images of residual carbon layer from combustion of COP/DOPO-HDI composites (400×)

2.5 COP/DOPO-HDI复合材料的热老化行为分析

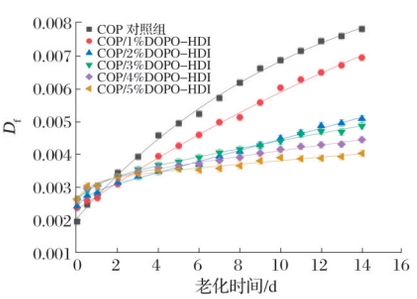
2.5.1 热老化对复合材料介电性能的影响

图6为COP/DOPO-HDI复合材料的介电性能。从图6可以看出，在150 ℃热老化条件下，随着老化时间的延长，COP/DOPO-HDI复合材料的D_k和D_f均呈现缓慢上升的趋势。所有样品的D_k均低于2.80，表明COP/DOPO-HDI复合材料整体保持优良的低介电特性。随着DOPO-HDI含量的增加，复合材料的D_k略有提高。其原因在于DOPO-HDI分子中的极性基团增多(P═O键及氨基甲酸酯结构)，增强了体系偶极极化作用[22]。随着DOPO-HDI含量的增加，热老化过程中D_k的增长速率逐渐减小，尤其在DOPO-HDI的质量分数超过3%时，增长速率保持稳定，表明DOPO-HDI在高温氧化环境中发挥稳定作用。COP对照组的D_f从0.001 9增加至0.007 8，表明COP在高温下易发生热氧降解，产生大量极性自由基和氧化产物，导致D_f显著提高。添加DOPO-HDI后，随着DOPO-HDI含量的增加，D_f增长幅度逐渐减小。当DOPO-HDI的质量分数为5%时，14 d后的COP/5%DOPO-HDI的D_f仅为0.004 0。其原因可能为：(1)界面分散稳定效应。随着DOPO-HDI含量的增加，DOPO-HDI在COP基体中能够形成较为均匀的

分散网络，限制分子链段的自由运动，进一步抑制极性取向形成，从而减缓D_f的增长；(2)抑制氧化交联和链断裂。添加DOPO-HDI能够有效减缓COP分子链的氧化降解和断裂，维持分子链结构的完整性，降低偶极极化和D_f的增加速率；(3) DOPO分子中的活性磷基团能够捕获热氧老化过程中产生的自由基，抑制链式氧化反应的扩展，从而减少极性氧化产物的生成[23-24]。



(a) D_k



(b) D_f

图6　COP/DOPO-HDI复合材料的介电性能

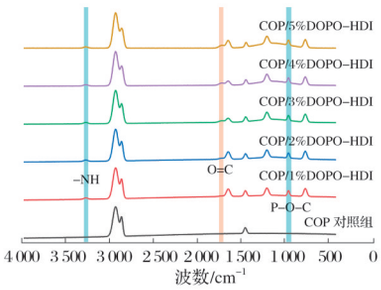
Fig.6 Dielectric properties of COP/DOPO-HDI composites

2.5.2　热老化机理

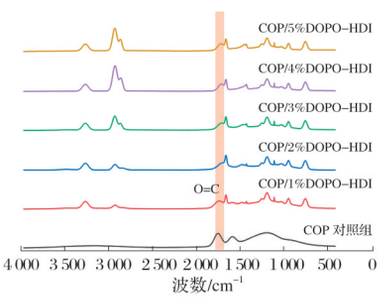
图7为COP/DOPO-HDI复合材料的FTIR谱图。从图7a可以看出，与COP对照组相比，COP/DOPO-HDI复合材料均在980 cm^{-1}处出现P═O特征振动峰，在3 300 cm^{-1}处出现N—H伸缩振动吸收峰，证明DOPO-HDI已成功引入COP基体中。从图7b可以看出，老化14 d后的COP/DOPO-HDI复合材料在1 780 cm^{-1}处C═O的吸收峰明显增强，表明热氧老化过程中发生了氧化反应，生成羰基类氧化产物。

表3为COP/DOPO-HDI复合材料的热氧老化氧化程度。从表3可以看出，COP对照组的CI_0由0.011增加至0.057，ΔCI (CI_{14}与CI_0的差值)达0.046。这表明在150 ℃热氧环境下，COP分子链发生显著氧化降解。随着DOPO-HDI含量的增加，COP/DOPO-HDI复合材料的ΔCI显著降低。当DOPO-HDI的质量分数为5%时，ΔCI仅为0.006，表明氧化反应受到明显抑制。这表明DOPO-HDI能够有效延缓羰基等极性氧化产物的生成。

图8为DOPO-HDI捕获·OH的EPR谱图。从图8可以看出，采用DMPO作为自旋捕获剂，未添加DOPO-HDI时，EPR谱图呈典型的四重峰结构[25]，其信号强度较高，表明体系中生成了大量DMPO-·OH加合物。这一四重峰特征谱线为·OH被DMPO捕获后的典型信号，表明体系中自由基活性较强。添加DOPO-HDI后，随着反应时间延长至15、30、45 min，EPR信号强度逐渐明显降低。当反应时间为45 min时，仅残留极弱的特征峰，几乎接近基线水平，表明体系中的·OH稳态浓度随时间的延长快速下降。



(a) 第0 d



(b) 第14 d

图7　COP/DOPO-HDI复合材料的FTIR谱图

Fig.7 FTIR spectra of COP/DOPO-HDI composites

表3　COP/DOPO-HDI复合材料的热氧老化氧化程度

Tab.3 Thermal oxidative aging and oxidation degree of COP/DOPO-HDI composites

样品	CI_0 (0 d)	CI_{14} (14 d)	ΔCI
COP对照组	0.011	0.057	0.046
COP/1%DOPO-HDI	0.015	0.050	0.035
COP/2%DOPO-HDI	0.017	0.042	0.025
COP/3%DOPO-HDI	0.018	0.033	0.015
COP/4%DOPO-HDI	0.019	0.029	0.010
COP/5%DOPO-HDI	0.021	0.027	0.006

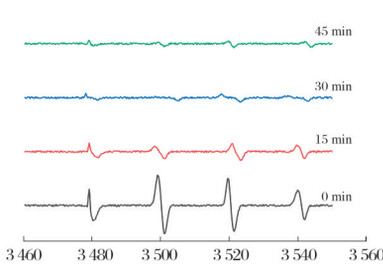


图8　DOPO-HDI捕获·OH的EPR谱图

Fig.8 EPR spectra of DOPO-HDI capturing ·OH

DOPO-HDI能够有效捕获·OH并降低其稳态浓度。其原因在于DOPO结构中的活性磷中心与·OH发生反应，形成相对稳定的磷氧自由基中间体，从而终止自由基链式反应过程。该反应路径减少了自由基持续参与氧化反应的机会，降低了氧化链增长速率。结合热老化FTIR与EPR结果可以推断，DOPO-HDI通过自由基捕获作用能够显著抑制热氧老化过程中活性自由基的积累，减少羰基等极性氧化产物的生成。这从自由基反应动力学角度验证了DOPO-HDI的抗热氧老化机理，也为其在复合材料中保持介电性能稳定提供参考。

3 结论

本研究设计合成一种对称结构的DOPO-HDI阻燃剂，以COP为基体，采用溶液流延法制备一系列COP/DOPO-HDI复合材料。当DOPO-HDI的质量分数为4%时，其在COP基体中分散均匀，复合材料综合力学性能最佳，弯曲强度、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均较COP对照组显著提升，刚性、强韧性与抗冲击性能同步增强。DOPO-HDI的引入能够显著改善复合材料的热稳定性和阻燃性能。COP/4%DOPO-HDI的热稳定性能和阻燃性能最佳，燃烧后形成致密连续的炭层结构，有效发挥凝聚相阻燃机制。DOPO-HDI赋予了COP/DOPO-HDI复合材料优异的热氧老化稳定性。随着DOPO-HDI含量的增加，COP/DOPO-HDI复合材料的ΔCI呈逐渐下降的趋势，表明DOPO-HDI能够有效延缓羰基等极性氧化产物的生成。DOPO-HDI通过捕获·OH终止氧化链式反应，从分子层面抑制了极性氧化产物的生成。研究为维持材料在长期服役过程中的介电稳定性提供参考。

参考文献

[1] 黄骏霖, 吴旭, 郭军朝, 等. 雷达罩材料对毫米波透波性能的影响[J]. 汽车工艺与材料, 2026(2): 25-30.

[2] 解雁冰, 周永山, 魏浪浪, 等. PVC树脂热稳定改性研究进展[J]. 塑料科技, 2026, 54(4): 207-211.

[3] 武凯超. 基于飞秒激光加工的环烯烃聚合物微通道制备与应用研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2025.

[4] ZHAI X K, GU J J, MA Q, et al. The flame retardant cyclic olefin copolymer composites with boric acid modified ZSM-5 synergists[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31(10): 290.

[5] 艾吉祥, 武晓, 熊一鸣, 等. 环氧树脂阻燃改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 215-219.

[6] 苏柄键, 智茂永, 赵海汇, 等. 香草醛基含DOPO阻燃剂的制备及其阻燃环氧树脂的研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(11): 117-124.

[7] 崔恒亮. DOPO基无卤阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2025.

[8] 修志仓, 高振良, 张保岗, 等. 不同阻燃剂对丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶阻燃性能的影响[J]. 橡胶工业, 2026, 73(5): 335-343.

[9] LAO K U, JIA J T, MAITRA R, et al. On the geometric dependence of the molecular dipole polarizability in water: A benchmark study of higher-order electron correlation, basis set incompleteness error, core electron effects, and zero-point vibrational contributions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 149(20): 204303.

[10] PAUL A, RUBENSTEIN M, RUFFINO A, et al. Accuracy and limitations of the bond polarizability model in modeling of Raman scattering from molecular dynamics simulations[J]. The Journal of chemical physics, 2024, DOI: 10.1063/5.0217227.

[11] 崔景腾, 郝永胜, 姜琳琳, 等. 新型含N和P阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的阻燃机理研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(10): 1-7.

[12] 杨艳. 含N-P(═O)-O$^-$NH$_4^+$基团无甲醛耐久棉用活性阻燃剂的制备与应用[D]. 重庆:西南大学, 2024.

[13] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料 弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[14] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料 拉伸性能 第2部分: 试验方法: GB/T 1040.2—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 简支梁冲击性能的测定 第1部分: 非仪器化冲击试验: GB/T 1043.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[16] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料燃烧性能的测定 导燃性试验方法: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.

[17] 全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会. 塑料燃烧性能试验 第1部分: 垂直燃烧法: GB/T 1408.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[18] 刘琪, 刘耀驰, 刘有才. 双氯基改性DOPO的氮磷阻燃剂合成及其与氢氧化镁对PA6的协同阻燃[J/OL]. 复合材料学报, 1-12[2026-01-20]. https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20260115.001.

[19] 王艺淞. DOPO衍生物阻燃剂的制备及其在环氧树脂中的性能研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2025.

[20] LUO Y X, GENG Z S, ZHANG W C, et al. Strategy for constructing phosphorus-based flame-retarded polyurethane elastomers for advanced performance in long-term[J]. Polymers, 2023, 15(18): 3711.

[21] ZHANG A Y, WANG W H, DONG Z F, et al. Mechanical, thermal stability, and flame retarding properties of phosphorus-modified PET blended with DOPO-POSS[J]. ACS Omega, 2022, 7(50): 46277-46287.

[22] JIN P, YAO Q, CAO W H, et al. Effects of organophosphorus flame retardants on the dissipation factor of flame-retardant polymers[J]. Polymers, 2025, 17(9): 1254.

[23] WANG Q, CHE J B, WU W F, et al. Contributing factors of dielectric properties for polymer matrix composites[J]. Polymers, 2023, 15 (3): 590.

[24] QIN Y, ZHU X T, WANG Z R, et al. Multifunctional halogen-free flame retardants for polymer composites with ultra-low dielectric loss and aging resistance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2026, 244: 111849.

[25] 曾丹, 王彬, 白英臣, 等. 碱溶液中DMPO-OH加合物EPR信号形成研究[J]. 环境科学研究, 2019, 32(3): 500-506.