文章编号:1000-5854(2026)04-0325-13

十二胺改性伊利石与次磷酸铝复配阻燃剂对环氧树脂的阻燃改性研究

方冰倩[1]，刘淼森[1]，唐广路[1]，刘晨阳[2]，刘梦天[1]，孟伟华[1]

(1.河北大学 质量技术监督学院,河北 保定 071002; 2.河北大学 化学与材料科学学院,河北 保定 071002)

摘　要:针对环氧树脂(EP)易燃问题,开发了一种基于十二胺改性伊利石(ILA)与次磷酸铝(AHP)的复配阻燃体系.通过简单的物理共混,将不同质量比的 ILA 和 AHP 复配阻燃剂引入 EP 基体中,系统评估了 EP 复合材料的热稳定性、阻燃抑烟性能及力学性能.结果表明,当 m(ILA)∶m(AHP)=2∶4 时,阻燃协同效应最为显著,其 EP 复合材料(EP/2ILA4AHP)的极限氧指数(limiting oxygen index,LOI)提升至 27.6%,热释放速率峰值(peak heat release rate,PHRR)和总热释放量(total heat release,THR)较 EP 分别下降 59.84%和 32.46%,烟雾及有毒气体释放亦明显抑制.机理分析表明,ILA 与 AHP 在凝聚相中协同催化 EP 基体炭化,形成致密连续的炭层,同时气相中产生的含磷自由基能够捕获活性自由基,发挥"气相-凝聚相"协同阻燃作用.该复配阻燃体系制备工艺简便、成本较低,在提升 EP 阻燃性能的同时,对其拉伸性能影响较小,具有良好的实际应用潜力.

关键词:阻燃性能; 伊利石; 次磷酸铝; 环氧树脂

中图分类号:TQ 323.5　　**文献标志码**:A　　**DOI**:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202603008

Study on flame retardant modification of epoxy resin by dodecylamine-modified illite combined with aluminum hypophosphite

Fang Bingqian[1], Liu Miaosen[1], Tang Guanglu[1], Liu Chenyang[2], Liu Mengtian[1], Meng Weihua[1]

(1.College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding Hebei 071002, China;
2.College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding Hebei 071002, China)

Abstract: A flame retardant system based on dodecylamine-modified illite(ILA) and aluminum hypophosphite(AHP) was developed to address the inherent flammability of epoxy resin(EP). The composite flame retardants with different mass ratios of ILA and AHP were incorporated into the EP matrix through a simple physical blending process. The thermal stability, flame retardant and smoke suppression performances, and mechanical properties of as-prepared EP composites were systematically investigated. The results show that the EP composite containing ILA and AHP at a mass ratio of 2∶4 exhibits the most pronounced synergistic flame retardant effect. The corresponding EP/2ILA4AHP composite presents a high limiting oxygen index(LOI) of 27.6%. Compared with EP, the peak heat release rate(PHRR) and total heat release (THR) are reduced by 59.84% and 32.46%, respectively. Meanwhile, the release of smoke and toxic gases

收稿日期:2026-02-11; **修回日期**:2026-03-20

基金项目:国家自然科学基金区域地方联合项目(U21A20103); 国家自然科学基金(52403090); 河北大学多学科交叉项目(DXK202413); 河北大学大学生创新训练计划项目(DC2026390)

作者简介:方冰倩(2001-),女,山东聊城人,硕士研究生,研究方向为阻燃材料.

通信作者:刘梦天(1995-),男,讲师,研究方向为阻燃材料.E-mail:liumengt1122@163.com
孟伟华(1989-),女,副教授,硕士生导师,研究方向为阻燃及火灾传感预警.E-mail:mengweihua121@163.com

is effectively suppressed. Mechanism analysis indicates that ILA and AHP synergistically promote the carboni-zation of EP substrate and form a dense and compact char layer in the condensed phase, while phosphorus-containing radicals generated in the gas phase capture active free radicals, thereby realizing the synergistic flame retardant effect of gas phase and condensed phase. Owing to the simple processing, low cost, excellent efficiency in improving the flame retardancy of EP and minimal impact on tensile properties, the composite flame retardant system of ILA and AHP demonstrates promising potential for practical applications.

Key words: flame retardant; illite; aluminum hypophosphite; epoxy resin

环氧树脂(EP)因其优异的力学性能、粘接性能及物理化学稳定性,被广泛应用于电子电气、航空航天及复合材料等领域[1].然而,EP 具有易燃性,且燃烧过程中会释放大量热量和烟雾,极大限制了其在高安全要求场景中的应用[2].因此,开发高效、环保、低成本的阻燃体系对拓宽 EP 的应用范围具有重要意义.

伊利石是一种天然、储量丰富的层状硅酸盐黏土矿物,因其良好的热稳定性、可修饰性和环境友好性,近年来作为高分子材料的高效阻燃填料受到广泛关注[3].为提升伊利石在聚合物基体中的分散性、相容性及阻燃效率,研究者们开发了表面改性、功能化复配及协同体系构建等多种改性策略[4].例如,采用硅烷偶联剂或长链烷基胺对伊利石进行有机改性,可显著改善其与疏水性聚合物基体的界面结合能力,促进其在燃烧过程中形成更致密、稳定的物理屏障炭层.将伊利石与磷-氮系膨胀型阻燃剂复配使用,可充分发挥磷、氮、硅多元素协同效应,在凝聚相中催化基体脱水炭化,形成高强度、高石墨化的炭层,同时在气相中释放惰性气体以稀释可燃组分,从而实现高效阻燃抑烟.现有研究为低成本、高性能的伊利石基阻燃剂的开发奠定了坚实基础,也证实了复配协同改性是提升黏土矿物阻燃效能的有效途径.

次磷酸铝(AHP)是一种环境友好型无机阻燃剂,具有价格低廉、阻燃效率高、热稳定性优良及耐水解等优势.在燃烧过程中,AHP 可分解生成磷酸铝及含磷衍生物,能够有效催化聚合物基体脱水炭化,形成致密炭层以隔绝热量与氧气传递[5].Lou 等[6]以埃洛石纳米管(HNTs)和 AHP 为原料,使用浓硫酸对 HNTs 内腔进行刻蚀扩容后,将 AHP 填充至 HNTs 内部,制备出 AHP@HNTs 新型复合阻燃剂.将该阻燃剂以 3% 的质量分数引入 EP 中,所得 AHP@HNTs/EP 复合材料的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)提升至 29.0%,垂直燃烧测试(UL-94)等级达到 V-1 级;与 EP 相比,复合材料的热释放速率峰值(peak heat release rate, PHRR)由 1 220 kW/m^2 降至 735 kW/m^2,降幅达 40%,烟释放速率峰值(peak smoke production rate, PSPR)由 39.7 m^2 降至 30.2 m^2,降幅为 23.9%.与传统的 HNTs 分步功能化方法相比,该制备方法操作简单、省时、成本低,同时显著提升了 EP 复合材料的阻燃抑烟性能,充分证实了 AHP 与硅酸盐黏土矿物之间具有良好的协同阻燃效应.

基于此,本文中,笔者选用改性伊利石(ILA)与 AHP 进行复配,构建新型磷-硅协同阻燃体系,并将其添加至 EP 基体中制备 EP 复合材料.通过调控 ILA 与 AHP 的复配比例,系统研究 2 者对 EP 复合材料热稳定性、阻燃抑烟性能及力学行为的影响,并深入探讨其协同阻燃机制.结果表明,当 m(ILA):m(AHP)=2:4 时,所得 EP/2ILA4AHP 复合材料的综合性能最优:LOI 提升至 27.6%,PHRR 和总热释放量(total heat release, THR)较 EP 分别下降 59.84% 和 32.46%,烟雾及有毒气体释放也得到显著抑制.在燃烧过程中,ILA 与 AHP 可协同催化 EP 基体炭化,形成致密且石墨化程度更高的炭层,并在气相中捕获自由基以抑制燃烧链式反应,从而发挥“凝聚相-气相”协同阻燃作用.该复配阻燃体系在显著提升 EP 阻燃抑烟性能的同时,对材料拉伸性能影响较小,展现出良好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

AHP 和伊利石(2 000 目)分别购自上海麦克林生化科技有限公司和石家庄市东海工业云母有限公司;盐酸(分析纯)、十二胺(分析纯)和间苯二胺(分析纯)分别购自天津市大茂化学试剂厂、上海毕得医药科技股份有限公司和阿拉丁试剂(上海)有限公司;EP 原料(工业纯)购自中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司.

1.2 ILA 及 EP 复合材料的制备

ILA 制备方法参考文献[5].采用两步固化法制备 EP 复合材料,具体步骤如下:称取 100 g EP,置于 60 ℃恒温条件下搅拌以去除气泡;随后加入 ILA 和 AHP 复配阻燃剂,固定阻燃剂总添加量为 6%,其中 m(ILA)∶m(AHP)=0∶6、2∶4、4∶2、6∶0,通过机械搅拌与超声分散使阻燃剂在 EP 基体中均匀分散;之后加入 11 g 间苯二胺,将充分真空脱泡后的混合液浇注于预热好的聚四氟乙烯模具中;采用两步法梯度固化工艺,先将模具置于 80 ℃烘箱中恒温固化 2 h,再程序升温至 150 ℃深度固化 3 h;待交联反应完成后,自然冷却至室温,得到阻燃剂配比不同的复合材料,分别命名为 EP/6AHP、EP/2ILA4AHP、EP/4ILA2AHP、EP/6ILA.采用相同的制备方法,不添加阻燃剂制备得到 EP.

1.3 测试与表征

1.3.1 微观形貌及化学结构表征

采用 TM-4000Plus 扫描电子显微镜(SEM,日本 HITACHI 公司)、TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,德国 Bruker 公司)、D8-Advance X 射线粉末衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)、XploRA Via-Reflex 拉曼光谱仪(Raman,Horiba-Jobin-Yvon)分别表征阻燃剂及残炭的形貌、表面官能团、晶型、石墨化程度.具体测试条件如下:SEM 测试前将粉末样品充分研磨,均匀涂抹于导电胶上,喷金处理 60 s,加速电压 15 kV;FTIR 测试采用 KBr 压片法,m(样品)∶m(KBr)=1∶100,波数 400～4 000 cm^{-1};XRD 测试使用 Cu 靶,工作电压 40 kV,扫描范围 5°～80°,扫描速率 6 (°)/min.

1.3.2 热性能测试

采用 TG209F3 热重分析仪(TG,德国 NETZSCH 公司)测试材料的热稳定性.测试条件:样品质量 5～8 mg、N_2气氛、气体流速 60 mL/min、升温速率 10 ℃/min、测试温度室温～800 ℃.采用 Diamond DSC 差示扫描量热仪(DSC,美国 PerkinElmer 公司)表征材料的热形为.测试条件:样品质量 5～8 mg、N_2气氛、升温速率 10 ℃/min.热重-红外联用(TG-IR)测试采用 Frontier 傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)和 STA8000 热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司).测试条件:样品质量 5～8 mg、N_2气氛、升温速率 10 ℃/min、样品池温度 280 ℃.

1.3.3 阻燃性能测试

采用 PX-05-005 极限氧指数仪(苏州菲尼克斯仪器有限公司)和 iCone Plus 锥形量热仪(CCT,英国 FTT 公司)评价材料的阻燃性能.LOI 测试依据 ASTMD 2863 标准,样条规格为 130 mm×6.5 mm×3 mm,CCT 测试依据 ISO 5660 标准,辐照功率 50 kW/m^2,样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm.

1.3.4 力学性能测试

采用 UTM4204 万能试验机(深圳三思纵横科技有限公司)和 JJ-20 摆锤式冲击试验机(长春智能仪器设备研究所)分别测试材料的拉伸性能和抗冲击性能.拉伸测试样条为哑铃型,依据 GB/T 1040-2-2022 标准,拉伸速率 50 mm/min;抗冲击性能测试依据 GB/T 1043.1-2008 标准,样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm.每组样品重复测试 5 次,取平均值.

2 结果与讨论

2.1 ILA 及 AHP 的表征

图 1 为 ILA 和 AHP 的 FTIR 及 XRD 表征结果.由图 1a 可知,ILA 的红外光谱中存在多个明显的特征吸收峰:位于 3 620、779 cm^{-1}处的峰归属于 Al—OH 键的振动;2 929、2 847 cm^{-1}处的特征吸收峰分别对应—CH_2—的不对称伸缩振动和对称伸缩振动[7];3 150 cm^{-1}附近的宽峰为游离—NH_2的特征吸收峰;1 050、469 cm^{-1}处的特征吸收峰分别为 Si—O 键的伸缩振动峰和 Si—O—Si 键的弯曲振动峰.AHP 的 FTIR 谱图表现出显著不同的吸收特征,在 2 400、1 190、1 072 cm^{-1}处出现了 3 个尖锐的特征吸收峰,分别为 P—H 键的伸缩振动峰、P═O 键的伸缩振动峰及 P—O 键的对称伸缩振动峰[8].图 1b 显示,ILA 的 XRD 图谱呈现出典型的结晶特征,其特征衍射峰位置及相对强度与标准卡片(PDF＃00-026-0911)高度匹配.AHP 的 XRD 图谱中出现多个尖锐且强烈的特征衍射峰(如 2θ=10°～40°内的密集强峰),说明该样品具有极高的结晶度,所有特征衍射峰均能与标准卡片(PDF＃00-014-0329)对应,且未出现明显的杂质峰[9].FTIR 和 XRD 表征结果证实,ILA 和 AHP 样品均形成了目标化学结构,且纯度良好.

2.2 材料的热稳定性

2.2.1 ILA 及 AHP 的热稳定性

图 2a、b 分别给出了 ILA 和 AHP 的热重-微分热重(TG-DTG)曲线.可以看到,ILA 质量损失 1%时的温度($T_{1\%}$)为 150.0 ℃,最大分解速率时的温度(T_{max})为 285.0 ℃,且在 800 ℃时残炭量达到 96.05%,较高的残炭量有助于提升阻燃性能[10].AHP 的 $T_{1\%}$ 为 321.8 ℃,质量损失 5%时的温度($T_{5\%}$)为 334.5 ℃,初始分解温度较高,具有良好的热稳定性.此外,AHP 存在 2 个热降解阶段,第一阶段出现在 340.5 ℃附近,失重速率为−11.97 %/℃,归因于 AHP 热分解生成 $Al(H_2PO_4)_3$;第二阶段出现在 424.2 ℃附近,失重速率为−1.03 %/℃,对应于 $Al(H_2PO_4)_3$ 的进一步脱水生成 $Al_4(P_2O_7)_3$[11].

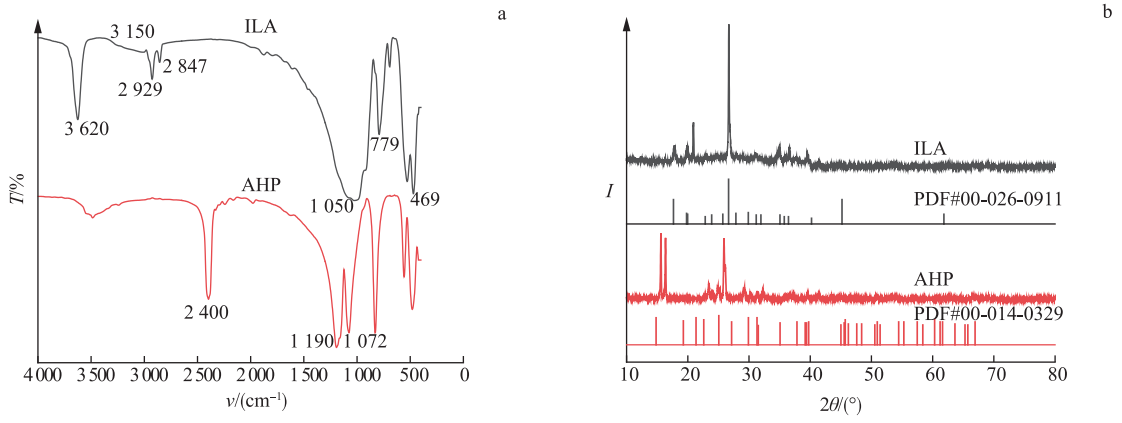


图 1 ILA 及 AHP 的 FTIR 谱图(a)及 XRD 图谱(b)

Fig.1 FTIR spectra(a) and XRD patterns(b) of ILA and AHP

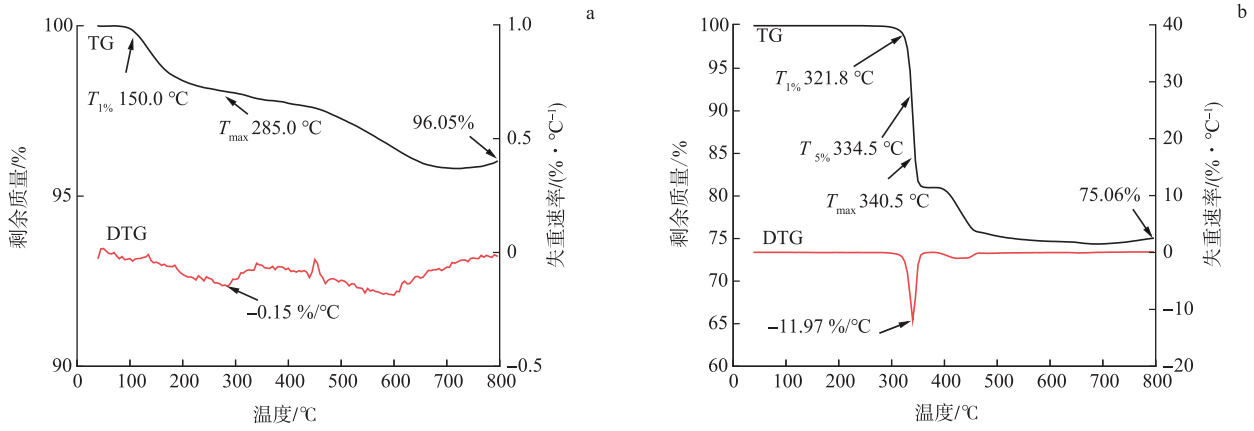


图 2 ILA(a)及 AHP(b)的 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of ILA(a) and AHP(b)

2.2.2 EP 及 EP 复合材料的热稳定性

EP 及 EP 复合材料的 TG、DTG 及 DSC 测试结果如图 3 所示,热分解特征参数见表 1.由图 3a、b 可知,EP 及 EP 复合材料的热分解趋势基本一致,主要热分解区间集中在 300～500 ℃.EP 的 $T_{5\%}$ 为 372.1 ℃,T_{max} 为 382.4 ℃,最终残炭量仅为 17.82%.与 EP 相比,EP 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 均降低,且降低幅度随 AHP 添加比例的增加而增大.对于 2 种添加复配阻燃剂的复合材料,EP/2ILA4AHP 的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 更低,分别提前至 354.8、375.4 ℃.这归因于 ILA 和 AHP 阻燃剂的协同催化作用,复配阻燃体系可促使 EP 基体提前分解,并生成炭层,从而发挥阻燃作用.此外,EP 复合材料的残炭量随 AHP 添加比例的增加呈增长趋势,单独添加 AHP 的复合材料残炭量由 EP 的 17.82%提升至 23.65%,添加复配阻燃剂的 EP/2ILA4AHP 残炭量为 22.58%.

聚合物的玻璃化转变温度(T_g)与其分子量和交联度呈正相关,分子量越大、交联度越高,其 T_g 越高[12].DSC 测试结果(图 3c)表明,EP 的 T_g 为 162.79 ℃,而 EP 复合材料的 T_g 均低于 EP.其中单独添加 ILA

或 AHP 的复合材料 T_g 分别降低至 158.17、156.38 ℃.复配阻燃剂对材料 T_g 的影响与 2 者的复配比例相关,其中 EP/2ILA4AHP 的 T_g降幅最大,低至 153.00 ℃.复合材料 T_g的下降可能是由于阻燃剂在 EP 基体中充当填充剂而非交联剂,导致 EP 复合材料的交联密度降低,分子链更容易运动[13].

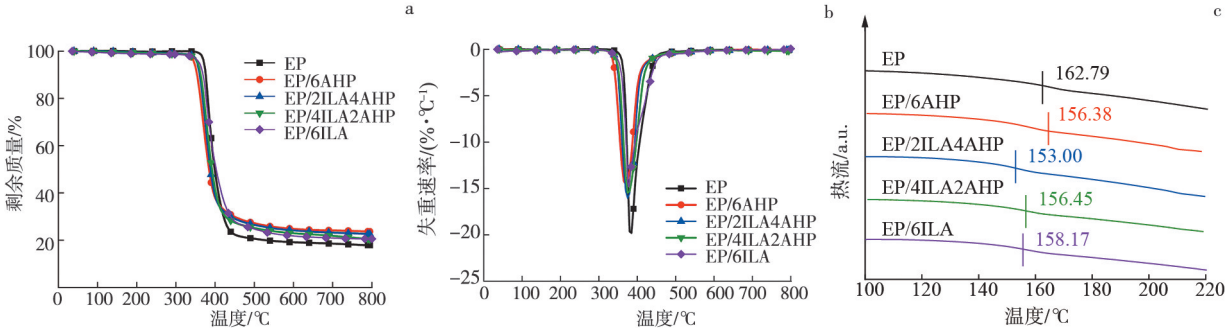


图 3　EP 及 EP 复合材料的 TG(a)、DTG(b)及 DSC(c)曲线

Fig.3　TG(a), DTG(b) and DSC(c) curves of EP and EP composites

表 1　EP 及 EP 复合材料的热分解数据

Tab.1　Thermal decomposition data of EP and EP composites

样品	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	残炭量/%
EP	372.1	382.4	17.82
EP/6AHP	347.3	368.6	23.65
EP/2ILA4AHP	354.8	375.4	22.58
EP/4ILA2AHP	355.9	376.9	20.36
EP/6ILA	355.0	377.7	20.59

2.3　EP 及 EP 复合材料的阻燃抑烟性能

EP 及 EP 复合材料的 LOI 和 CCT 测试结果如图 4 和表 2 所示.由图 4a 可知,EP 的 LOI 仅为 22.8%;添加单一阻燃剂可有效提升 EP 的阻燃性能,EP/6AHP 和 EP/6ILA 的 LOI 分别提升至 26.8%和 27.6%;复配阻燃体系同样表现出优异的阻燃效果,EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的 LOI 分别可达 27.6%和 27.2%,说明 ILA 和 AHP 复配阻燃剂的添加能显著改善 EP 的阻燃性能.

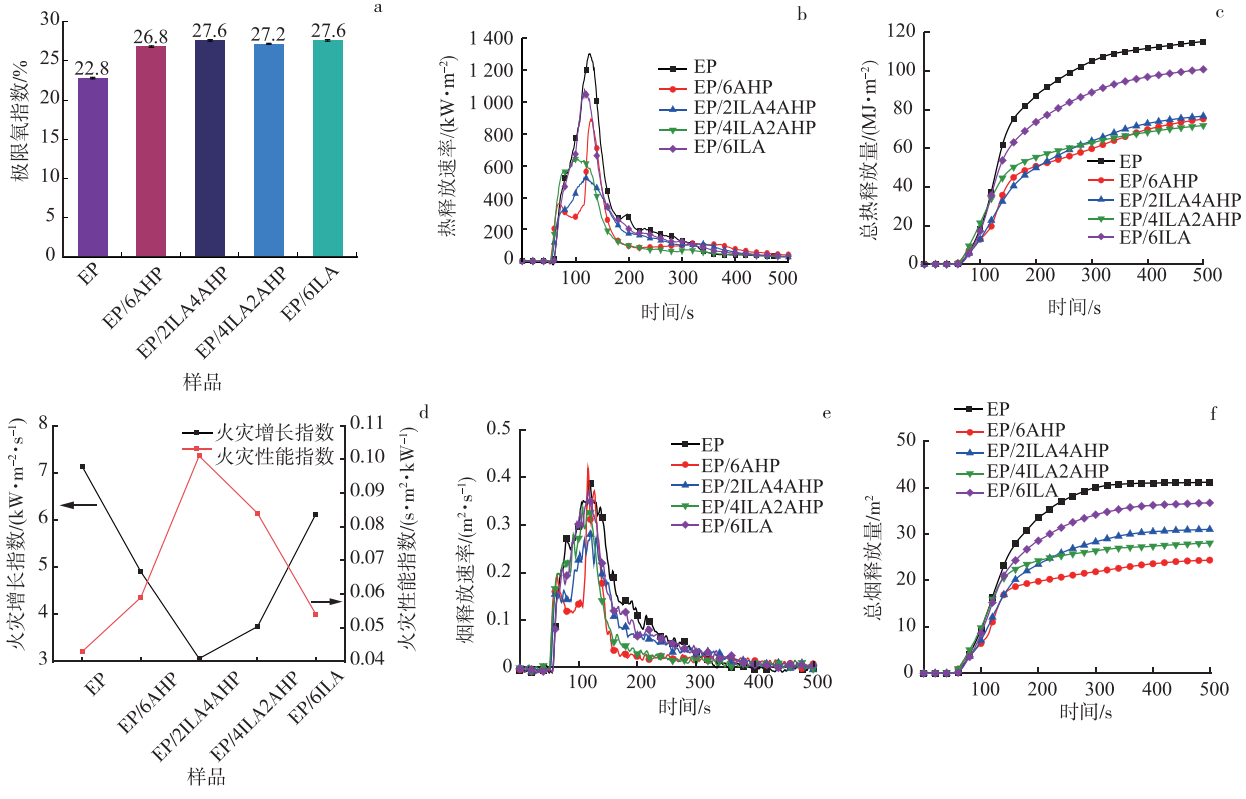
CCT 测试可模拟 EP 复合材料的燃烧过程.图 4b、c 显示,EP 的点燃时间(time to ignition,TTI)为 56.0 s,点燃后热释放速率(heat release rate,HRR)迅速增加,并达到峰值(PHRR=1 303.8 kW/m^2);当燃烧至 500.0 s 时,THR 达到 113.57 MJ/m^2,说明 EP 在燃烧过程中会释放大量热量.所有 EP 复合材料的 HRR 和 THR 变化趋势与 EP 一致,但 PHRR 和 THR 均明显降低.其中 EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的 PHRR 较 EP 分别降低了 59.84%和 50.76%,且均显著低于单独添加 ILA 或 AHP 的改性体系;EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的 THR 也相对较低,较 EP 分别降低了 32.46%和 36.75%.以上表明 ILA 与 AHP 在阻燃方面具有明显的协同作用.

为综合评价材料火灾危险性,计算了火灾增长指数(fire growth index,FGI)和火灾性能指数(fire performance index,FPI)[14],结果如图 4d 所示.FGI 和 FPI 分别用于表征火灾蔓延速率和材料抗燃能力,FGI 越低、FPI 越高,材料的火灾安全性能越优异.数据显示,EP 的火灾风险最高,FGI 达 7.13 kW/(m^2·s),FPI 仅为 0.043 s·m^2/kW[15].阻燃剂的引入可显著优化这 2 项安全指标,其中 EP/2ILA4AHP 实现了最佳性能,FGI 降至 3.06 kW/(m^2·s),FPI 提升至 0.101 s·m^2/kW.结果证实,ILA 和 AHP 复配体系通过抑制热量释放而显著提升了材料的阻燃性能.

高分子材料燃烧释放的烟雾严重威胁人身安全,因此抑烟性能是评价阻燃材料安全性的重要指标.所有 EP 复合材料的烟释放速率(smoke production rate,SPR)变化趋势与 HRR 相似.由图 4e、f 可见,EP 的

PSPR 和总烟释放量(total smoke production,TSP)分别为 0.429 m^2/s 和 41.07 m^2,而 EP/2ILA4AHP 的 PSPR 降至 0.315 m^2/s,降幅达 26.57%,TSP 降至 31.01 m^2,降幅为 24.49%.由表 2 中数据可知,单独添加 AHP 的体系 TSP 降幅最大,TSP 由 41.07 m^2 降至 24.38 m^2,具有良好的抑烟效果,但其 PSPR 却上升至 0.469 m^2/s.由图 4e 可观察到,EP/6AHP 的 SPR 出现骤增,说明该体系在燃烧过程中发生剧烈分解,产生大量烟雾,对火灾营救造成极大干扰.

CO 和 CO_2 是燃烧过程中释放的主要气体,其释放量直接决定燃烧毒性与危害程度.由表 2 可知,复配阻燃体系的 CO 释放速率峰值(PCOP)和 CO_2 释放速率峰值(PCO_2P)均大幅下降,EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的 PCOP 分别降至 0.024、0.026 g/s,PCO_2P 分别降至 0.344、0.422 g/s.其中 EP/2ILA4AHP 的 PCOP 和 PCO_2P 较 EP 分别下降 29.41%和 65.11%.说明 ILA 和 AHP 复配阻燃剂的加入使 EP 复合材料具有优异的抑烟性能,这得益于阻燃剂在燃烧过程中促进环氧基体生成连续致密的炭层,可有效隔绝热量并抑制烟雾释放[16].通过对比平均有效燃烧热(average effective heat of combustion,AV-EHC)发现,单独添加 AHP 及添加 ILA 和 AHP 复配阻燃剂的 EP 复合材料均具有较低的 AV-EHC 值,说明该类阻燃剂主要在凝聚相中发挥阻燃作用.



a.LOI 柱状图;b.HRR 曲线;c.THR 曲线;d.FGI 与 FPI 对比图;e.SPR 曲线;f.TSP 曲线.

图 4　EP 及 EP 复合材料的阻燃抑烟性能

Fig.4　Flame retardant and smoke suppression properties of EP and EP composites

表 2　EP 及 EP 复合材料的 CCT 数据

Tab.2　CCT data of EP and EP composites

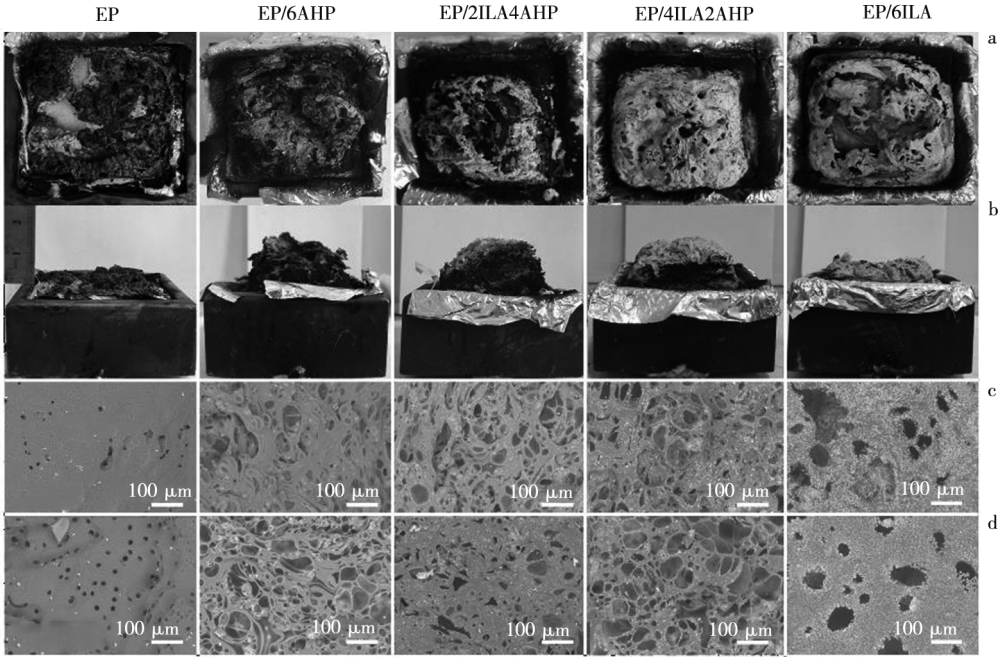
样品	TTI /s	PHRR/ (kW·m⁻²)	THR/ (MJ·m⁻²)	PSPR/ (m²·s⁻¹)	TSP/ m²	PCOP/ (g·s⁻¹)	PCO_2P/ (g·s⁻¹)	AV-EHC/ (MJ·kg⁻¹)	残炭量/ %
EP	56.0	1 303.8	113.57	0.429	41.07	0.034	0.986	28.0	8.85
EP/6AHP	53.0	894.4	75.18	0.469	24.38	0.076	0.669	21.7	22.35
EP/2ILA4AHP	53.0	523.6	76.71	0.315	31.01	0.024	0.344	22.1	22.81
EP/4ILA2AHP	53.0	642.0	71.83	0.347	28.05	0.026	0.422	22.5	29.38
EP/6ILA	58.0	1 076.6	100.89	0.381	36.75	0.030	0.748	25.5	11.93

2.4 CCT 测试后 EP 及 EP 复合材料的残炭分析

2.4.1 形貌表征

为进一步明确阻燃剂在凝聚相中的作用机制，对 CCT 测试后残炭的形貌及结构进行了全面分析.首先，从残炭的宏观数码照片(图 5a、b)可以看出，EP 燃烧后的残炭量少，且结构破碎、表面塌陷；而在引入阻燃剂后，特别是 EP/6AHP、EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的残炭呈现出显著的膨胀成炭特征，形成了连续完整、结构规整且具有明显高度的炭层结构.

对比残炭内外表面的 SEM 图(图 5c、d)可知，EP 残炭表面具有多而致密的孔洞，无法有效阻止热量传递和烟雾释放.EP/6AHP、EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的残炭结构变得更加致密、稳定，同时残炭中出现囊泡状结构.这可能是由于 AHP 在燃烧过程中发生分解反应，生成 $Al(H_2PO_4)_3$、$AlPO_4$ 等产物，其中 $Al(H_2PO_4)_3$ 进一步脱水生成 $Al_4(P_2O_7)_3$ 和 H_2O 等稳定化学结构[17]，进而形成连续致密的炭层.该炭层能有效阻止氧气、热量和烟雾的传递，从而实现阻燃抑烟的效果.



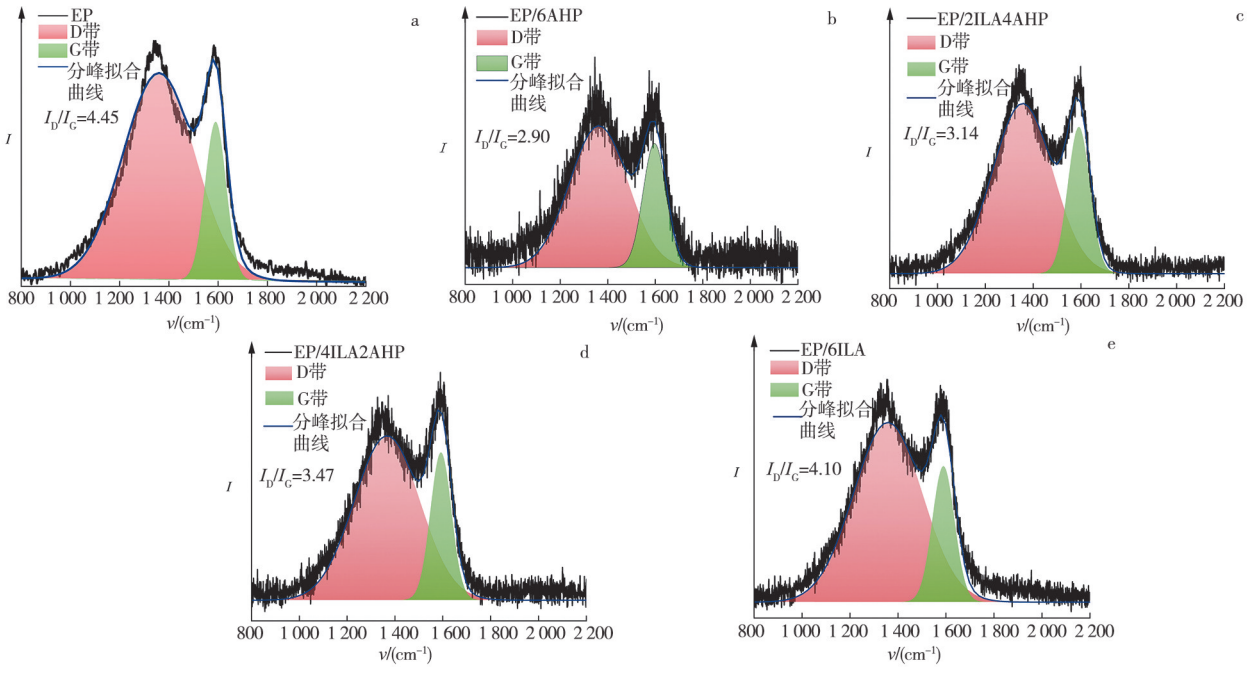
a.残炭数码照片(正面)；b.残炭数码照片(侧面)；c.残炭内部 SEM 图；d.残炭表面 SEM 图.

图 5 EP 及 EP 复合材料残炭的数码照片和 SEM 图

Fig.5 Digital photos and SEM images of char residues of EP and EP composites

2.4.2 Raman 光谱分析

采用 Raman 光谱(图 6)进一步分析残炭的石墨化程度，通常以谱图中 D 峰和 G 峰的强度比值(I_D/I_G)评价残炭的石墨化程度，I_D/I_G 值越低，表示残炭石墨化程度越高，炭层结构越稳定.由图 6a 可知，EP 残炭的 I_D/I_G 值高达 4.45，说明 EP 燃烧后形成的残炭以无定形结构为主，致密性差且石墨化程度低，无法作为有效物理屏障阻隔热量.与 EP 残炭相比，EP 复合材料残炭的石墨化程度均得到明显提升.EP/6AHP(图 6b)的 I_D/I_G 值大幅下降至 2.90，表明 AHP 能显著促进致密石墨化炭层的形成.复配阻燃体系中，通过调控 ILA 与 AHP 的复配比例可有效优化残炭结构及石墨化水平.图 6c、d 显示，EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的 I_D/I_G 值分别降至 3.14 和 3.47，可能是由于 ILA 添加量降低和 EP 的充分燃烧使得残炭石墨化程度升高.EP/6ILA(图 6e)的 I_D/I_G 值为 4.10，虽然较 EP 有所降低、石墨化程度略有改善，但在所有复合材料中仍处于较低水平.这可能是由于 ILA 在燃烧中生成的无定形 SiO_2 等无机物掺杂在炭基体中，导致残炭中的杂质缺陷增多，D 峰强度相对增强，石墨化程度降低[18].



a.EP 残炭；b.EP/6AHP 残炭；c.EP/2ILA4AHP 残炭；d.EP/4ILA2AHP 残炭；e.EP/6ILA 残炭.

图 6　EP 及 EP 复合材料残炭的 Raman 光谱

Fig.6　Raman spectra of char residues of EP and EP composites

2.4.3　FTIR 和 XRD 分析

为进一步探究残炭的化学组成与晶体结构，对残炭进行 FTIR 和 XRD 分析，结果如图 7 所示.所有残炭的 FTIR 谱图(图 7a)中均存在芳香结构的特征吸收峰(1 625 cm^{-1})和 Al—O 键的特征吸收峰(476 cm^{-1}).相较于 EP 残炭，EP/6AHP 残炭在 1 124、941 cm^{-1}处出现新的特征吸收峰，分别为 PO_3^{2-}或 PO_4^{3-}的特征吸收峰及 P—O 键的伸缩振动峰[19]，说明残炭中生成了含磷衍生物.残炭的 XRD 图谱(图 7b)显示，EP 残炭在 20°～30°内出现宽的石墨特征衍射峰.EP/6AHP 残炭在 20.31°、21.87°、24.11°和 25.98°处出现 4 个特征衍射峰，分别对应于 $AlPO_4$的(110)、(101)、(003)和(102)晶面.EP/6ILA 在 20.8°处出现 SiO_2的特征衍射峰，对应其(100)晶面.而添加复配阻燃剂的 EP 复合材料残炭中同时存在 $AlPO_4$和 SiO_2的特征衍射峰，说明残炭中同时生成 $AlPO_4$和 SiO_2，其中 $AlPO_4$可催化基体炭化，SiO_2发挥物理阻隔作用，2 者形成协同作用，共同提升了材料的阻燃性能[20].

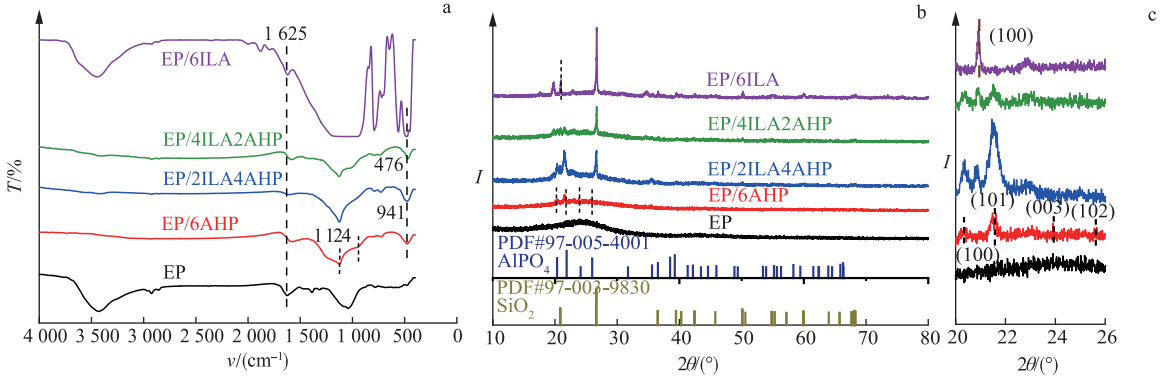


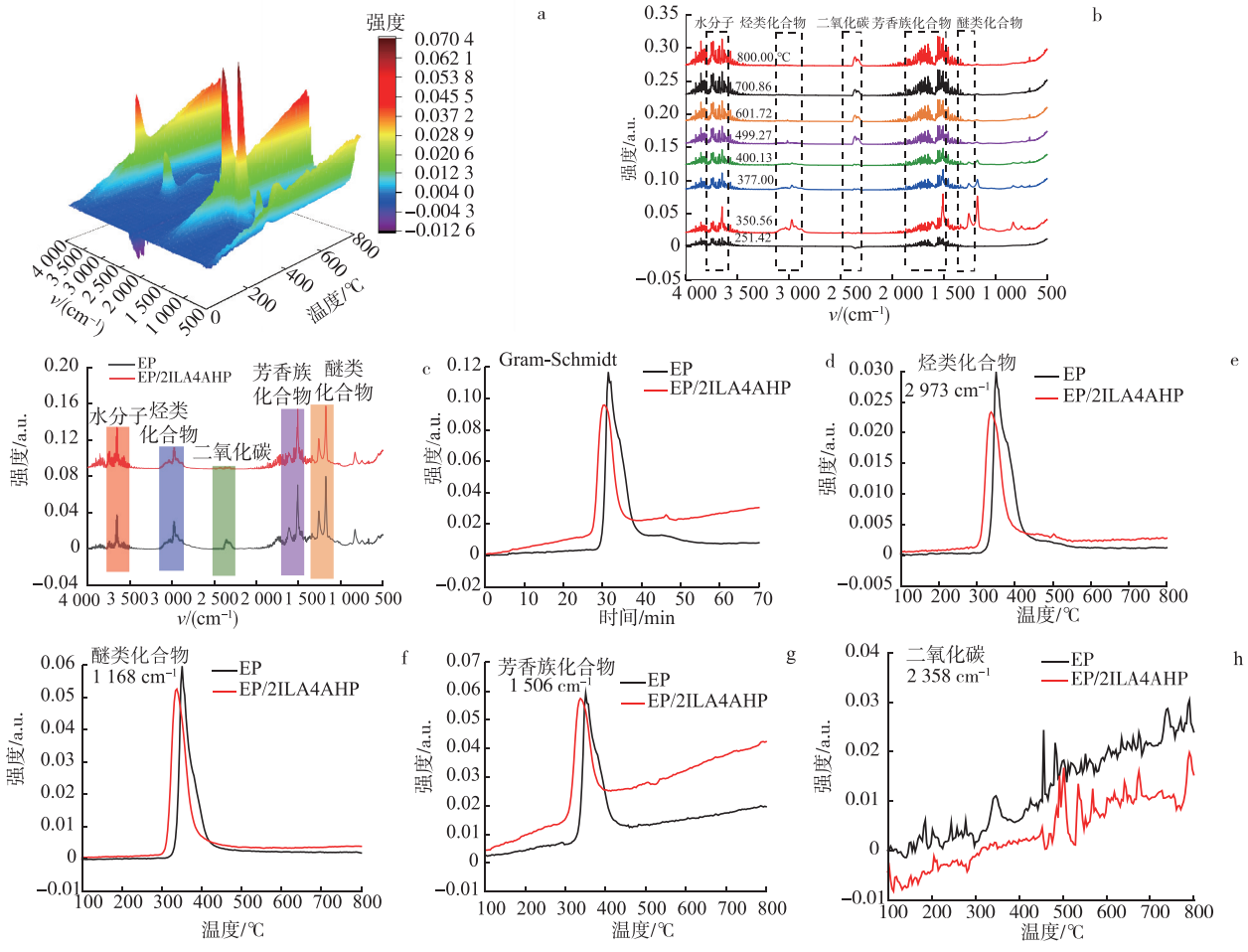
图 7　EP 及 EP 复合材料残炭的 FTIR 谱图(a)、XRD 图谱(b)及其局部放大图(c)

Fig.7　FTIR spectra(a), XRD patterns(b) and their local magnification(c) of char residues of EP and EP composites

2.5　EP/2ILA4AHP 的热降解行为分析

为进一步探究阻燃剂在气相中的阻燃作用机制，对 EP/2ILA4AHP 进行 TG-IR 表征.三维 TG-IR 图谱

(图 8a)直观展示了 EP/2ILA4AHP 热解挥发气体的红外吸收强度随波数和温度变化的动态演变规律.图中明显的"山峰"状强吸收区域集中于特定温度区间,与复合材料的最大热分解速率温度高度吻合,表明此阶段材料发生剧烈热解并释放大量挥发性物质,热解气相产物主要包含水蒸汽、烃类化合物、二氧化碳、芳香族化合物和醚类化合物.由 FTIR 谱图(图 8b)可知,气相产物的特征吸收峰在 350.56 ℃时已开始出现,而二氧化碳的特征吸收峰直至 400 ℃才微弱出现,表明 EP 复合材料热解过程会先生成不稳定化合物,化合物继续受热氧化,最终形成稳定的二氧化碳和其他凝聚相的稳定产物[21].图 8c 为 EP 及 EP/2ILA4AHP 在最大热分解速率下的气相产物 FTIR 对比谱图,图 8d 为 EP 及 EP/2ILA4AHP 的 Gram-Schmidt 总挥发物吸收曲线,图 8e~h 分别为 EP 及 EP/2ILA4AHP 热解过程中烃类化合物、醚类化合物、芳香族化合物和二氧化碳的吸收强度随温度变化曲线.对比分析可知,与 EP 相比,EP/2ILA4AHP 的气相产物总释放量和 4 种气相产物的吸收强度均有不同程度降低,说明 ILA 与 AHP 复配阻燃体系可有效减少燃烧过程中气相可燃物的逸出,同时抑制烟雾生成.这是由于 AHP 燃烧分解生成 PO·,可捕获燃烧链式反应中的 H·、HO·等活性自由基而中断燃烧反应进程,从而降低气相可燃产物的释放量,实现良好的抑烟效果[22].



a.EP/2ILA4AHP 三维 TG-IR 图谱;b.EP/2ILA4AHP 不同温度下的 FTIR 谱图;c.最大热分解速率下热解产物的 FTIR 谱图;d.Gram-Schmidt 图;e.烃类化合物吸收强度随温度变化曲线;f.醚类化合物吸收强度随温度变化曲线;g.芳香族化合物吸收强度随温度变化曲线;h.二氧化碳吸收强度随温度变化曲线.

图 8　EP/2ILA4AHP 的 TG-IR 图谱及 EP 和 EP/2ILA4AHP 热解气相产物的 FTIR 谱图

Fig.8　TG-IR spectra of EP/2ILA4AHP and FTIR spectra of pyrolysis gas products for EP and EP/2ILA4AHP

2.6　阻燃抑烟机制

复配阻燃剂在 EP 中的阻燃抑烟机理如图 9 所示.在凝聚相中,AHP 在燃烧过程中生成 $AlPO_4$ 等产物,可有效催化 EP 基体脱水,加速炭化,在 EP 复合材料表面形成连续致密的炭层,该炭层能够有效隔绝热量、抑制烟雾释放和氧气传递[23];ILA 在燃烧过程中生成的 SiO_2 可以起到加强炭层稳固性的作用.在气相

中，EP 复合材料燃烧过程中的能量需要 H · 和 HO · 来进行传递，而复配阻燃剂中的 P 元素在燃烧过程中可生成 PO · 和 HPO · 等含磷自由基，此类含磷自由基可捕获燃烧过程中的 H · 和 HO · ，中断燃烧链式反应，从而阻止燃烧进程.此外，凝聚相中炭化脱除的水受热转化为水蒸气，该过程可吸收热量，降低 EP 复合材料的表面温度，延缓基体热解；同时水蒸气可稀释气相中的可燃气体浓度，削弱燃烧反应的剧烈程度[24].综上，复配阻燃剂通过 P 和 Si 元素的协同作用，分别在凝聚相和气相中构建双重阻燃屏障，实现对 EP 复合材料的高效阻燃.

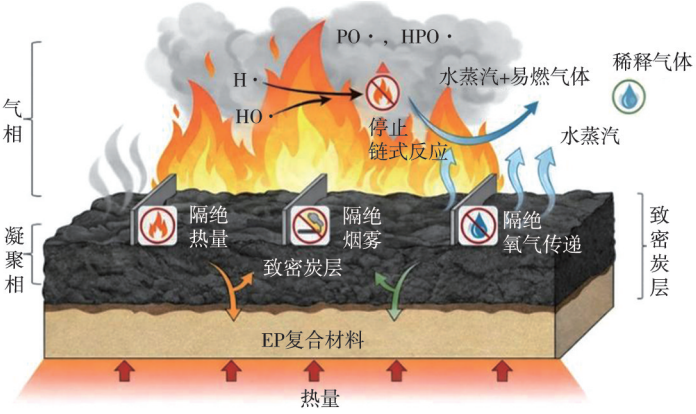


图 9　阻燃抑烟机制

Fig.9　Flame retardant and smoke suppression mechanism

2.7　EP 及 EP 复合材料的力学性能

EP 及 EP 复合材料的力学性能测试结果如图 10 所示.图 10a 为 EP 及 EP 复合材料的应力-应变曲线.可以看到，EP/6ILA 弹性模量最高，EP/4ILA2AHP 兼具较高断裂应力与最大断裂应变，表明适量 ILA 和 AHP 协同改性可有效增韧 EP 基体.图 10b 显示，EP 复合材料的抗冲击强度均有所下降，其中 EP/2ILA4AHP 和 EP/4ILA2AHP 的抗冲击强度分别由 EP 的 10.13 kJ/m^2 降至 6.36、6.05 kJ/m^2，但仍能满足 EP 在实际场景中的应用要求.由图 10c、d 可知，与 EP 相比，EP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所提升，ILA 和 AHP 单独添加均能改善 EP 的拉伸强度和断裂伸长率，EP/6AHP 和 EP/6ILA 的拉伸强度分别由 EP 的 40.93 MPa 提升至 49.42、62.80 MPa，断裂伸长率分别由 EP 的 11.54%提升至 13.34%、14.48%.

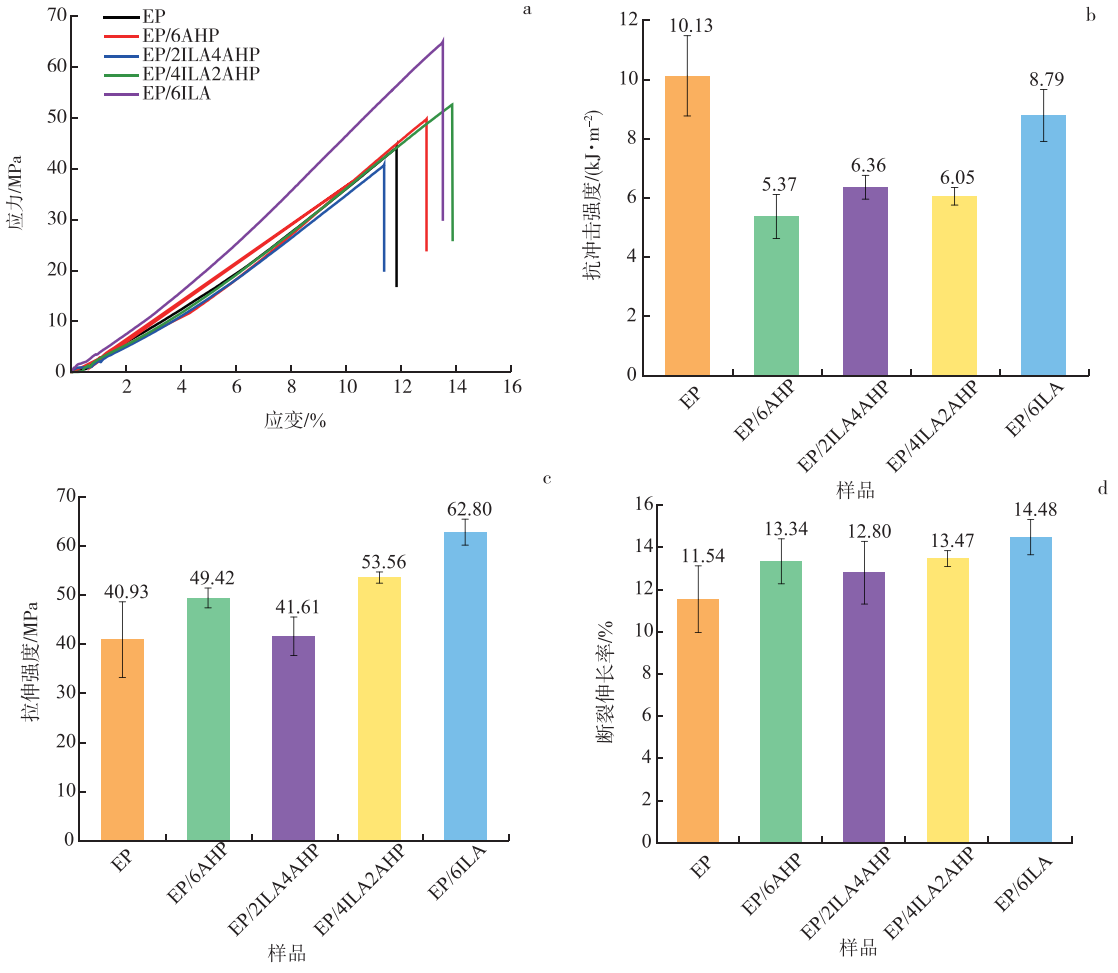
通常情况下，无机阻燃剂的添加会导致材料力学性能劣化[25]，但测试结果显示，AHP 的添加对 EP 的拉伸强度和断裂伸长率影响较小.这可能是由于 AHP 添加量较少，且均匀分散于 EP 基体中，增强了界面相互作用，从而提高了材料的拉伸强度.

2.8　EP 及 EP 复合材料的断面形貌

图 11 为 EP 及 EP 复合材料断面的 SEM 图.可以看到，EP 的断面非常光滑，表面条纹较少(图 11a)，阻燃剂能够较好地分散于 EP 基体中.EP/6AHP 的断面中可观察到部分颗粒团聚(图 11b).EP/2ILA4AHP(图 11c)与 EP/4ILA2AHP(图 11d)断面的粗糙程度明显增加，同时出现较为明显的颗粒团聚现象，此类团聚颗粒会导致材料应力集中，从而使材料的力学强度下降.EP/6ILA 的断面呈现出均匀且密集的褶皱，未观察到明显的颗粒团聚现象(图 11e).综上，与单一阻燃剂相比，复配阻燃剂的加入对 EP 力学性能的影响更大.

3　结　论

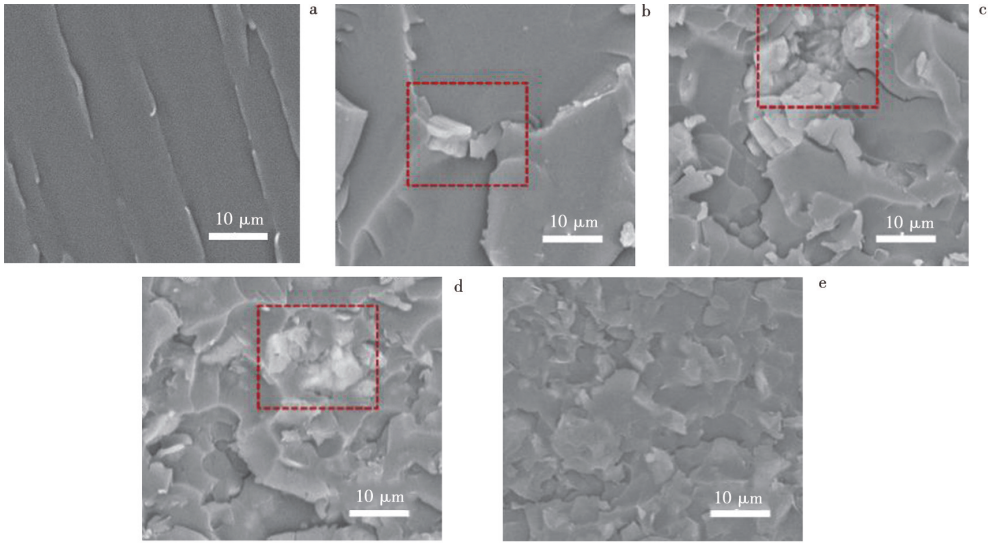
本文以 ILA 和 AHP 为阻燃剂，按 m(ILA)∶m(AHP)=0∶6、2∶4、4∶2、6∶0 进行复配，并分别加入到 EP 基体中，系统研究了不同复配比例对 EP 复合材料阻燃抑烟性能、力学性能的影响及阻燃抑烟机制.FTIR、XRD 及 TG-DTG 表征结果表明，ILA 与 AHP 均具有良好的热稳定性.阻燃抑烟性能测试结果显示，当 m(ILA)∶m(AHP)=2∶4 时制备的 EP/2ILA4AHP 复合材料的阻燃抑烟性能最优，其 LOI 由 EP 的 22.8%提升至 27.6%，PHRR、PSPR、PCOP 及 PCO_2P 分别降低 59.84%、26.57%、29.41%和 65.11%.机制分析表明，ILA 与 AHP 通过“凝聚相-气相”协同作用实现高效阻燃：凝聚相中形成致密炭层以隔绝热量与氧气，气相中捕获活性自由基以中断燃烧链式反应.力学性能测试显示，复配阻燃剂的加入对 EP 的断裂伸长率和拉伸强度影响较小，抗冲击性能虽有下降但仍满足实际应用要求.



a.应力-应变曲线；b.抗冲击强度；c.拉伸强度；d.断裂伸长率.

图 10　EP 及 EP 复合材料的力学性能

Fig.10　Mechanical properties of EP and EP composites



a.EP；b.EP/6AHP；c.EP/2ILA4AHP；d.EP/4ILA2AHP；e.EP/6ILA.

图 11　EP 及 EP 复合材料抗冲断面的 SEM 图

Fig.11　SEM images of impact fracture surfaces of EP and EP composites

参考文献：

[1] Huo S Q, Song P G, Yu B, et al. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: recent advances and future perspectives[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 101366. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101366.

[2] Zhou H R, Yu X Y, Zhou X P, et al. Flame-retardant, thermally conductive, and mechanically strong epoxy composites with phenylphosphonic acid-functionalized boron nitride nanosheets[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 305: 112764. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112764.

[3] Cui Y M, Jiao Y H, Zhang G, et al. Biomass-derived polyelectrolyte fire retardant: synergistic phosphorus-nitrogen doping for enhanced epoxy resin flame retardancy and smoke suppression[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 234: 111207. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111207.

[4] Xia T T, Mu Y M, Li C C, et al. Cross-scale mechanisms of surfactant-enhanced phenanthrene desorption from mineral-water interfaces: integrating molecular dynamics and experimental insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 523: 168478. DOI: 10.1016/j.cej.2025.168478.

[5] 刘晨阳，祁鹏涛，唐广路，等. 表面活性剂改性伊利石及其环氧复合材料性能[J]. 厦门大学学报(自然科学版)，2026，65(1)：147-157. DOI：10.6043/j.issn.0438-0479.202507010.
Liu Chenyang, Qi Pengtao, Tang Guanglu, et al. Properties of surfactant-modified illite and its epoxy composites[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2026, 65(1): 147-157.

[6] Lou Y M, Ma H Y, Jia Y Q, et al. One-pot synthesis of aluminum hypophosphite encapsulation in expanded halloysite lumen for reducing fire hazard and environmental pollution[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 219: 110599. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110599.

[7] Meng W H, Yang D, Wang S N, et al. Synthesis of modified illite coated with melamine and aminotrimethylene phosphonic acid and study on its flame-retardant properties for epoxy resin[J]. Applied Clay Science, 2026, 282: 108090. DOI: 10.1016/j.clay.2025.108090.

[8] Li Q L, Song X N, Pan Y T, et al. Dual function of carboxymethyl cellulose scaffold: a one-stone-two-birds strategy to prepare double-layer hollow ZIF-67 derivates for flame retardant epoxy composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 674: 445-458. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.06.189.

[9] Sun H M, Wang L, Zhang Y, et al. Photocatalytic reduction performance and mechanisms of Cr(Ⅵ) by illite-g-C_3N_4 under visible light[J]. Applied Surface Science, 2023, 608: 155226. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155226.

[10] 王栋栋，夏铭辰，王文俊，等. 伊利石有机改性研究进展[J]. 弹性体，2022，32(1)：74-79. DOI：10.16665/j.cnki.issn1005-3174.2022.01.008.
Wang Dongdong, Xia Mingchen, Wang Wenjun, et al. Progress in organic modification of illite[J]. China Elastomerics, 2022, 32(1): 74-79.

[11] Zhen R, Jiang Y S, Li F F, et al. A study on the intercalation and exfoliation of illite[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(2): 679-692. DOI: 10.1007/s11164-016-2645-1.

[12] Liu S P, Xu Z, Zhang X Y, et al. Synthesis of organic-inorganic hybrid aluminum hypophosphite microspheres flame retardant and its flame retardant research on thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2024, 39(1): 221-233. DOI: 10.1007/s11595-024-2875-9.

[13] Sun S, Yu Q L, Yu B, et al. New progress in the application of flame-retardant modified epoxy resins and fire-retardant coatings[J]. Coatings, 2023, 13(10): 1663. DOI: 10.3390/coatings13101663.

[14] Savas L A, Hacioglu F, Hancer M, et al. Flame retardant effect of aluminum hypophosphite in heteroatom-containing polymers[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(1): 291-306. DOI: 10.1007/s00289-019-02746-7.

[15] 单雪影，刁玉璇，高娇，等. 氨基化 ZIF-67 协同改性环氧树脂阻燃材料的热解特性[J/OL]. 复合材料学报，2025(2025-11-05)[2026-01-11]. https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20251105.006.
Shan Xueying, Diao Yuxuan, Gao Jiao, et al. Thermal decomposition characteristics of amino modified ZIF-67 synergistic modified epoxy resin flame retardant materials[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025(2025-11-05)[2026-02-11].

[16] Luo Y, Lan Y H, Cai J Y, et al. Multi-functional bio-based DOPO derivative for enhanced flame retardancy and mechanical strength in epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2025, 222: 113605. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113605.

[17] Nie S B, Liu Y P, Ye L, et al. MOF-derived strategy for in-situ assembly of nickel phyllosilicate nanoflowers: enhancing

smoke suppression, flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins[J]. Applied Surface Science, 2025, 682: 161641. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161641.

[18] Luo J J, Shi C L, Yin L, et al. Killing three birds with one stone: a novel regulate strategy for improving the fire safety of thermoplastic polyurethane[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 168: 107491. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107491.

[19] Zhang X J, Shao Z D, Wei T T, et al. Alkali-induced transformation of salt lake magnesium slag into novel magnesium hydroxide-coated aluminum hypophosphite nanomaterials and their synergistic flame retardant effects[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 56: 105745. DOI: 10.1016/j.surfin.2025.105745.

[20] 张希达, 陈婷婷, 喻源, 等. 阻燃环氧树脂复合材料研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2024, 36(5): 10-13. DOI: 10.19690/j.issn1004-3055.20240049.
Zhang Xida, Chen Tingting, Yu Yuan, et al. Research progress of flame retardant epoxy resin composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2024, 36(5): 10-13.

[21] Deng Z Z, Tang T, Huo J J, et al. Fabrication of functionalized graphene oxide-aluminum hypophosphite nanohybrids for enhanced fire safety performance in polystyrene[J]. Polymers, 2024, 16(21): 3083. DOI: 10.3390/polym16213083.

[22] Liu Q Y, Zhang J F, Wen X M, et al. Aiming at durable flame retardancy, smoke suppression, and qualified mechanical properties of polyurea by using surface-treated aluminum hypophosphite and interface-regulated MXene[J]. Composites Communications, 2025, 54: 102259. DOI: 10.1016/j.coco.2025.102259.

[23] 秦颖华, 吴远华, 邓恒升, 等. 次磷酸铝/三聚氰胺协效阻燃木粉/聚丙烯木塑材料的制备与性能研究[J]. 广州化工, 2025, 53(8): 66-69. DOI: 10.20220/j.cnki.1001-9677.2025.08.019.
Qin Yinghua, Wu Yuanhua, Deng Hengsheng, et al. Preparation and properties of aluminum hypophosphite/melamine synergistic flame retardant wood powder/polypropylene wood plastic material[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2025, 53(8): 66-69.

[24] Xu B, Liu Y T, Wei S M, et al. A phosphorous-based bi-functional flame retardant based on phosphaphenanthrene and aluminum hypophosphite for an epoxy thermoset[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(19): 11256. DOI: 10.3390/ijms231911256.

[25] Ge H, Tang G, Hu W Z, et al. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 186-194. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.002.

（责任编辑　张　会）