

文章编号: 1008-9357(2026)04-0319-12

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260405001

基于反应型线性聚磷腈的双马来酰亚胺树脂 阻燃和增韧一体化设计

周一帆, 藏鑫乐, 郝悦智, 陈 林

(中国石油大学(北京)安全与海洋工程学院, 北京 102249)

摘 要: 针对双马来酰亚胺树脂(BMI)的阻燃与增韧难协同的问题,本研究设计并合成了含马来酰亚胺侧链的线性聚磷腈(PHMP),并将其引入二烯丙基双酚 A/4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(DBA/BDM)体系。PHMP 凭借活性侧基参与树脂固化,结合磷氮阻燃主链,实现了 BMI 的阻燃与增韧协同改性。相对于 DBA/BDM 树脂,仅添加 4%(质量分数)PHMP 的改性树脂的冲击强度提升了 124.6%,同时总热释放量与总烟释放量分别降低了 41.0% 与 32.1%;该改性树脂的极限氧指数达 35.5%,垂直燃烧测试可达 UL-94 V-0 级。本研究为 BMI 多功能集成改性提供了新思路。

关键词: 双马来酰亚胺树脂; 线性聚磷腈; 反应型阻燃剂; 增韧; 一体化设计

中图分类号: TQ314.2

文献标志码: A

Integrated Design of Flame Retardancy and Toughening for Bismaleimide Resins Based on Reactive Linear Polyphosphazene

ZHOU Yifan, ZANG Xinle, HAO Yuezhi, CHEN Lin

(College of Safety and Ocean Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: A maleimide-functional linear polyphosphazene (PHMP) was developed to address the challenge of achieving simultaneous toughening and flame retardancy in bismaleimide (BMI) resins. PHMP was introduced into the diallyl bisphenol A / 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane (DBA/BDM) resin system to achieve integrated regulation of flame retardancy, smoke suppression, and toughening. Owing to its reactive side groups and phosphorus-nitrogen backbone, PHMP can participate in the curing network while imparting flame retardancy. The results show that PHMP significantly improves the mechanical and fire-safety performance of the resin while maintaining good heat resistance. With the addition of only 4% (mass fraction) PHMP, the impact strength of the modified resin increases by 124.6% compared to that of DBA/BDM resin, while the total heat release and total smoke production decrease by 41.0% and 32.1%, respectively. Moreover, the limiting oxygen index reaches 35.5% and the material achieves a UL-94 V-0 rating. This study provides a new strategy for the multi-functional integrated modification of BMI resins.

Key words: bismaleimide resin; linear polyphosphazene; reactive flame retardant; toughening; integrated design

收稿日期: 2026-04-05

基金项目: 国家自然科学基金企业创新发展联合基金集成项目(U25B6007, U25B6008); 国家博士后创新人才支持计划(BX20240427); 中国石油大学(北京)科研基金资助(2462024SZBH009)

作者简介: 周一帆(1994—), 男, 讲师, 主要研究方向为安全工程材料。E-mail: yfzhou@cup.edu.cn

通信联系人: 陈 林, E-mail: chenlin@cup.edu.cn

引用格式: 周一帆, 藏鑫乐, 郝悦智, 陈 林. 基于反应型线性聚磷腈的双马来酰亚胺树脂阻燃和增韧一体化设计 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(4): 319-330.

Citation: ZHOU Yifan, ZANG Xinle, HAO Yuezhi, CHEN Lin. Integrated Design of Flame Retardancy and Toughening for Bismaleimide Resins Based on Reactive Linear Polyphosphazene [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 319-330.

双马来酰亚胺树脂(BMI)是一类高性能的热固性树脂材料,具有优异的耐高温性、耐湿热性、高比模量、良好的绝缘性能以及耐化学腐蚀性^[1-3]。BMI的成型工艺与环氧树脂类似,使用温度范围与聚酰亚胺相当,因此在航空航天、高性能覆铜板、汽车制动系统等高端应用领域正逐步替代传统的环氧树脂,展现出突出的应用前景^[4]。然而,BMI分子结构具有高交联密度且存在大量刚性芳环,在赋予其优异耐热性的同时,也表现出较大的脆性,从而在一定程度上限制其在更广范围内的应用^[5,6]。在实际应用中,为了改善BMI的加工性能和韧性,通常以4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(BDM)为单体、二烯丙基双酚A(DBA)为改性增韧剂来形成DBA/BDM共聚树脂体系。该体系对韧性的改善仍较为有限,且DBA的引入可能削弱固化网络规整性,导致材料的玻璃化转变温度(T_g)与热稳定性下降,从而增加燃烧时可燃挥发组分的释放,加剧材料的火灾风险。此外,BMI中丰富的芳香结构在燃烧时易产生大量烟雾和有毒气体,可能造成较为严重的非热危害^[7]。因此,易燃且脆性大是制约BMI综合性能进一步提升的两个关键因素,开发能够同步实现增韧与阻燃的改性策略具有重要意义。

目前,提升BMI树脂阻燃性能的方法主要包括添加型与反应型阻燃改性策略^[8-11]。磷/氮系阻燃剂因具有低烟、低毒、无卤及高效阻燃等特点,被认为是卤系阻燃剂的重要替代体系,符合绿色阻燃的发展趋势。Li等^[12]合成了兼具磷酸酯阻燃单元与烯丙基反应性基团的双(4-(烯丙氧基)苯基)苯基磷酸酯(APP),用于BMI树脂的阻燃改性。当添加质量分数为8%的APP时,树脂的垂直燃烧测试可达UL-94 V-0级,但其冲击韧性下降了20.4%。因此,如何在实现高效阻燃的同时保持甚至提高材料的韧性是BMI树脂改性的关键挑战,也是当前科研与工程应用中的重要研究方向。

聚磷腈是一类兼具阻燃和增韧潜力的新型功能材料,主要骨架由交替的 $\text{P}=\text{N}$ —单元构成,赋予其良好的磷-氮协同阻燃能力^[13]。同时,聚磷腈前驱体中的 $\text{P}-\text{Cl}$ 键具有较高反应活性,使其侧基结构易于调控,具备良好的分子可设计性,因此在高性能阻燃剂领域展现出巨大的潜力^[14]。近年来,交联型聚磷腈及其衍生物已开始被用于BMI树脂的阻燃、增韧改性,并在促进成炭和抑制燃烧方面表现出一定效果。Zhou等^[15]以六氯环三磷腈和三聚氰胺衍生物为原料,通过缩聚反应设计合成了表面含马来酰亚胺官能团的聚磷腈微球。仅添加质量分数为2%的聚磷腈微球就可使DBA/BDM树脂体系的峰值热释放速率和总烟释放量分别降低52.8%和30.8%,表现出优异的阻燃特性。此类交联型聚磷腈通常以无机颗粒形式存在,在树脂基体中容易分散不均从而导致界面相容性不足;其增韧作用也主要依赖于颗粒对裂纹扩展的物理阻碍,因而难以实现阻燃、增韧和耐热性能的协同优化^[16]。线性聚磷腈属于长链分子,具有一定的弹性,有利于在树脂体系中发挥应力传递与能量耗散作用,从而改善材料韧性^[17-19];同时,其侧基结构易于分子设计,可通过引入与基体相匹配或具有反应活性的官能团来提升体系相容性和分散均匀性,因此在BMI树脂阻燃与增韧一体化设计中更具应用优势。

本文设计并合成了一种含马来酰亚胺侧链的线性聚磷腈(PHMP),旨在通过分子结构设计实现DBA/BDM树脂阻燃与增韧性能的协同提升。含马来酰亚胺的侧链与DBA/BDM体系具有良好的结构匹配性,使得PHMP不仅能够在此树脂体系中实现更好的分散,还可作为反应型组分参与固化网络的构建。这种化学键合机制有望在提升韧性的同时,更好地维持树脂网络的耐热性。此外,PHMP还保留了聚磷腈主链固有的磷-氮协同阻燃特征,可在高温和燃烧过程中促进基体成炭并提高炭层稳定性。因此,本研究并非简单向树脂体系中添加一种阻燃剂,而是通过将反应活性、阻燃功能与增韧效应集成于同一线性聚磷腈分子中,为DBA/BDM树脂综合性能的协同优化提供了一种新的分子设计思路。

1 实验部分

1.1 原料

BDM($w>96.0\%$)、DBA($w=85\%$)、4-马来酰亚胺基苯酚(HPM, $w\geq 99.0\%$)、六氯环三磷腈(HCCP, $w=98.0\%$)、1,2,4-三氯苯($w\geq 99\%$)、氨基磺酸(分析纯)、二水合硫酸钙(分析纯):上海阿拉丁试剂有限公司;四氢呋喃(THF, $w>99\%$)、正己烷($w>99\%$):国药集团化学试剂有限公司。所有溶剂在使用前均经分子筛干燥以彻底去除水分。HCCP在使用前于正己烷中进行了3~4次重结晶。

1.2 实验步骤

1.2.1 线性聚二氯磷腈(PDCP)的制备 参照文献[20]报道的方法制备 PDCP, 合成路线如图1所示。具体步骤如下: 将 40 g HCCP 溶解于 1, 2, 4-三氯苯中, 随后加入 0.4 g 氨基磺酸(催化剂)和 0.04 g 二水合硫酸钙(促进剂), 形成均匀反应体系。在氮气保护下, 将反应体系置于 210 ℃ 油浴中加热反应 3.5~4.5 h。当体系黏度显著升高并伴有少量气泡产生时, 迅速终止反应。待反应液冷却至室温后, 将其倒入正己烷中沉淀, 经过滤、洗涤得到 PDCP 粗产物。将该粗产物溶于四氢呋喃, 过滤去除不溶物, 滤液再次用正己烷沉淀。上述纯化过程重复 2~3 次, 最终得到浅棕色弹性体 PDCP, 将其溶解于干燥四氢呋喃中备用。

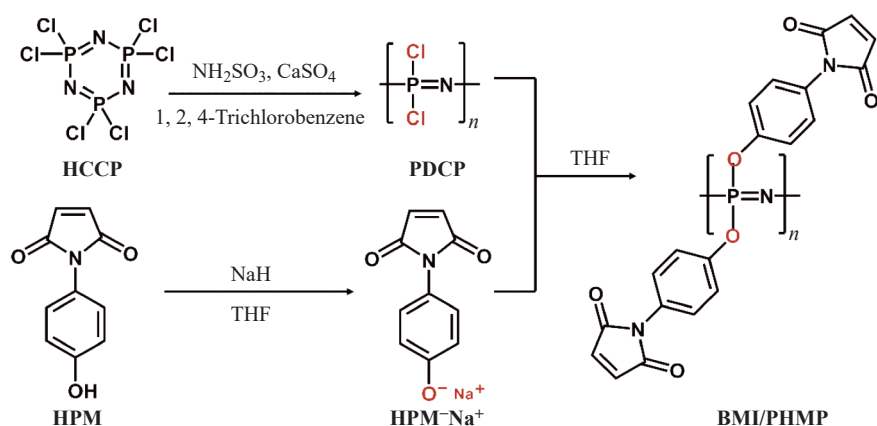


图1 PHMP的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PHMP

1.2.2 酚钠亲核试剂($\text{HPM}^- \text{Na}^+$)的制备 通过 HPM 与氢化钠的亲核取代反应制备 $\text{HPM}^- \text{Na}^+$ 。首先, 将 HPM 溶于干燥四氢呋喃, 在氮气气氛下滴加至含过量氢化钠的四氢呋喃溶液中, 边滴边搅拌, 防止剧烈反应。随后, 将反应体系置于 70 ℃ 下冷凝回流反应 24 h。待反应结束后, 通过过滤除去体系内过量的氢化钠, 所得滤液即为 $\text{HPM}^- \text{Na}^+$ 溶液。

1.2.3 PHMP 的制备 在氮气保护下, 将制备好的 $\text{HPM}^- \text{Na}^+$ 溶液缓慢滴加至 PDCP 的四氢呋喃溶液中, 室温下充分搅拌。将反应体系加热至 70 ℃, 冷凝回流反应 24 h, 以确保亲核取代反应完全。反应结束后, 将混合液冷却至室温, 倒入正己烷中使产物沉淀析出。为彻底去除未反应的原料及副产物, 将所得沉淀重新溶解于四氢呋喃, 除去不溶物, 随后再次倒入正己烷中沉淀, 此纯化过程重复 2~3 次。最后, 将提纯后的产物置于 70 ℃ 真空烘箱中干燥过夜, 得到目标产物 PHMP。

1.2.4 复合材料的制备 将不同质量分数的 PHMP 添加到 DBA/BDM 预聚物中, 经预聚、脱气、程序升温固化及脱模等工序制得的复合材料标记为 BMI/PHMP。各复合材料中 PHMP、BDM 及 DBA 的具体投料量见表1。

表1 制备 BMI/PHMP 复合材料的配方

Table 1 Formulations of BMI/PHMP composites

Sample	$m(\text{DBA})/\text{g}$	$m(\text{BDM})/\text{g}$	$m(\text{PHMP})/\text{g}$
DBA/BDM	42	58	0
BMI/PHMP 1.0	42	58	1
BMI/PHMP 2.0	42	58	2
BMI/PHMP 3.0	42	58	3
BMI/PHMP 4.0	42	58	4

以 BMI/PHMP 1.0 的制备为例: 首先, 将 1 g PHMP 分散于体积比为 1:1 的水-氯仿混合溶剂中, 经剧烈搅拌形成稳定乳液。将该乳液与 42 g DBA 在 135 ℃ 下混合均匀, 通过旋转蒸发除去水和氯仿。接着, 向此混合物中加入 58 g BDM, 并于 140 ℃ 下持续搅拌, 直至体系黏度下降并呈现均匀的红棕色, 表明已形成均相预聚体。对该预聚体进行真空脱气, 直至无气泡产生。最后, 将脱气完全的预聚体倒入预热的聚四氟乙烯模具中, 按程序(150 ℃, 2 h→180 ℃, 2 h→200 ℃, 2 h→220 ℃, 4 h→240 ℃, 4 h)进行阶梯升温固化, 结束后脱模便得到 BMI/PHMP 1.0 复合材料。

1.3 测试和表征

核磁共振波谱(NMR): 采用瑞士布鲁克 AVIII 400 型波谱仪(400 MHz)对中间体 PDCP 及目标产物

PHMP 进行结构表征。以氘代氯仿或氘代二甲亚砜为溶剂,采集 ^1H -NMR 和 ^{31}P -NMR 谱图,通过分析有机侧基信号及磷原子化学位移的变化来验证合成是否成功。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用美国 Nicolet 6700 型光谱仪测定样品的 FT-IR 谱图,用于解析改性树脂固化后的分子结构。采用溴化钾压片法制样,样品在制样前经过了严格的干燥程序。

热重分析(TGA):采用美国 TA Q5000 型热重分析仪,在氮气气氛下以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,通过 TGA 和微商热重(DTG)曲线分析材料分解特征与成炭能力。

差示扫描量热(DSC):采用美国 TA Instruments 差示扫描量热仪研究预聚物的固化行为。测试在氮气气氛下进行,以 5 、 10 、 15 、 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温扫描至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

动态热机械性能:通过动态热机械分析(DMA)测试样品的热力学性能,采用美国 TA DMA 850 型分析仪三点弯曲形变模式,在 1 Hz 频率下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

拉曼光谱:采用法国 Jobin Yvon 公司激光显微拉曼光谱仪,配备 514.5 nm 的氩离子激光器。

冲击强度:参照国家标准 GB/T 1843—2008,采用美国 MTS ZBC1400 型冲击试验机(能量 4 J)测试材料的冲击强度。

阻燃性能:通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧测试综合评价材料的阻燃性能,分别依据 ASTM D2863 和 ASTM D3801 标准,在 HC-2 型氧指数仪和 CFZ-2 型垂直燃烧测试仪上完成。材料的燃烧行为及火灾危险性通过锥形量热仪(TTech-GBT16172 型)进行测试,辐照通量为 $35\text{ kW}/\text{m}^2$,记录热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、总烟释放量(SPR)等关键参数。

场发射扫描电镜(FE-SEM):采用日本日立 SU8220 型场发射扫描电镜观察冲击断面及残炭的微观形貌,分析断裂机制与炭层结构。

X 射线光电子能谱(XPS):采用美国 Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪对残炭表面进行元素与化学态分析,重点解析 $\text{P } 2\text{p}$ 和 $\text{N } 1\text{ s}$ 轨道,以揭示 PHMP 的阻燃作用机理。

场发射透射电子显微镜(FE-TEM):采用日本电子 JEM-2100 F 型场发射透射电子显微镜对树脂超薄切片的形貌进行观察,加速电压为 200 kV 。

2 结果与讨论

2.1 PHMP 的结构表征

中间体 PDCP 及目标产物 PHMP 的 ^{31}P -NMR 表征结果如图 2(a)所示。PDCP 在化学位移 -18.53 处呈现单一尖锐的信号峰,表明其磷原子的化学环境均一^[21]。经取代反应后,该信号峰移至 -1.12 处,且仍为单峰^[22],证实 $\text{P}-\text{Cl}$ 键已完全转化为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{Ar})$ 结构,成功获得了侧链功能化的聚磷腈。 ^1H -NMR 谱图(图 2(b))进一步提供了侧链结构信息:化学位移 $6.30\sim 7.50$ 处的多重峰归属于芳环氢, 6.28 处的特征峰则对应马来酰亚胺双键上的氢^[23]。两者同时出现,证实含马来酰亚胺的芳氧侧链已成功引入。另外,通过热重分析评估了 PHMP 的热稳定性(图 2(c、d))。PHMP 在 $250\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个明显的失重台阶,主要对应于侧链马来酰亚胺结构的热分解。该起始分解温度高于 DBA/BDM 树脂体系的典型固化温度区间,表明 PHMP 在树脂固化过程中可保持结构稳定。此外,PHMP 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下残炭率达 23.4% ,显示出良好的成炭潜力,这为其在复合材料中发挥阻燃作用奠定了基础。

2.2 PHMP 对 DBA/BDM 树脂固化行为的影响规律

为了研究 PHMP 的加入对 DBA/BDM 体系固化行为的影响,我们对 DBA/BDM 及 BMI/PHMP 4.0 预聚体进行了 DSC 测试(升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),结果如图 3(a)所示。DBA/BDM 预聚体的 DSC 曲线上有 3 个明显的放热峰,峰值温度分别为 142.3 、 180.5 、 $243.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。这 3 个峰分别对应 DBA/BDM 树脂体系固化过程中的典型阶段: $142.3\text{ }^\circ\text{C}$ 处的放热峰主要归属于烯丙基与马来酰亚胺双键之间的“烯加成”反应; $180.5\text{ }^\circ\text{C}$ 处的放热峰通常与中间体进一步发生 Diels-Alder 环加成及相关交联反应有关; $243.2\text{ }^\circ\text{C}$ 处的高温放热峰则与网络结构进一步交联致密化及芳香化/重排过程相关。另外,PHMP 的引入并未显著改变固化反应的基本历程,BMI/PHMP 4.0 预聚体的 DSC 曲线同样显示 3 个特征放热峰,峰值分别位于 136.5 、 181.9 、 $233.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。与纯 DBA/BDM 体系相比,第 1 个烯加成反应峰向低温方向移动,表明 PHMP 侧链上的马来酰亚胺基团可能更易参与反应,起

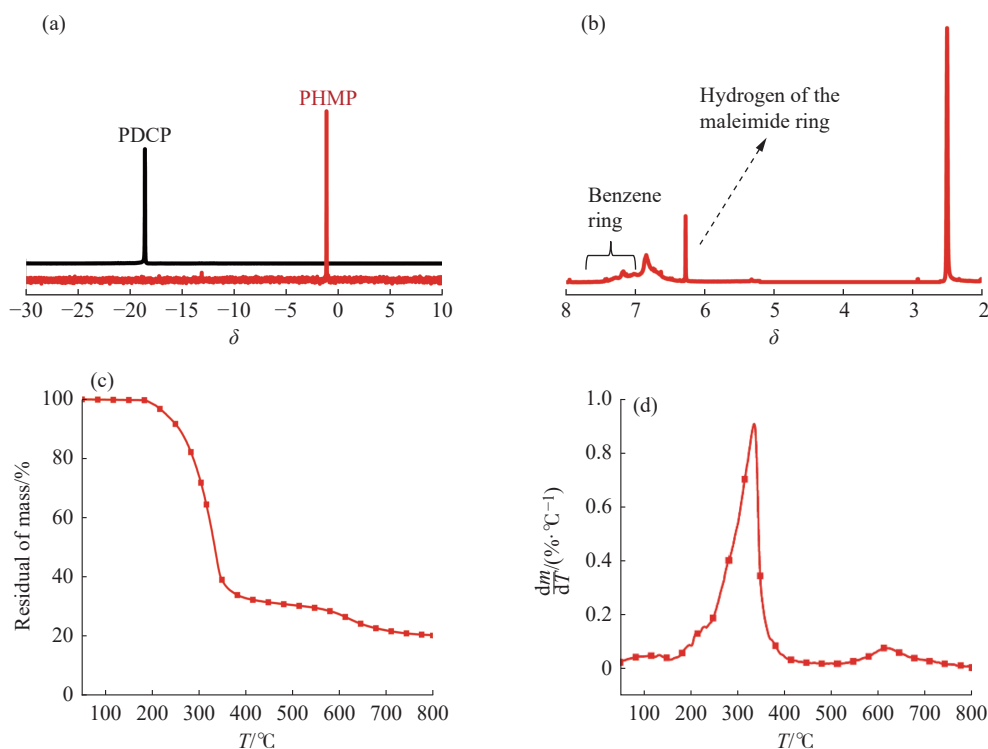


图2 (a)PDCP 与 PHMP 的 ^{31}P -NMR 谱图; PHMP 的(b) ^1H -NMR 谱图, (c)TGA 曲线与(d)DTG 曲线

Fig. 2 (a) ^{31}P -NMR spectra of PDCP and PHMP; (b) ^1H -NMR spectrum, (c) TGA curve and (d) DTG curve of PHMP

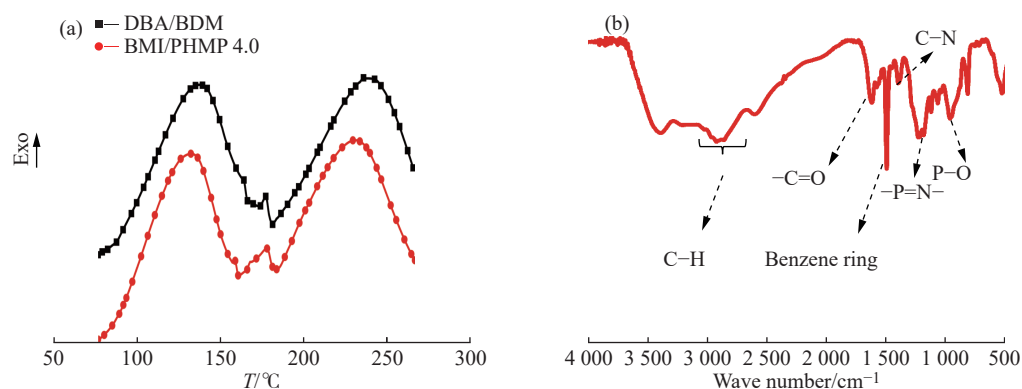


图3 (a) DBA/BDM 与 BMI/PHMP 4.0 预聚体的 DSC 曲线; (b) BMI/PHMP 4.0 的 FT-IR 谱图

Fig. 3 (a) DSC curves of DBA/BDM and BMI/PHMP 4.0 prepolymers; (b) FT-IR spectrum of BMI/PHMP 4.0

到了促进预聚的作用;第2个 Diels-Alder 反应峰位置基本不变;而第3个重排反应峰向低温方向偏移 9.5°C , 表明 PHMP 的引入可能在一定程度上降低了芳香重排的能垒,有利于在相对较低温度下形成交联网络。上述结果表明, PHMP 侧链中的马来酰亚胺基团并未在固化前失活,而是能够参与 DBA/BDM 体系的固化反应,并对预聚及后续网络形成过程产生影响。

为进一步验证 PHMP 在固化结构中的存在与作用,对 BMI/PHMP 4.0 进行了 FT-IR 光谱表征,结果如图 3(b) 所示。样品的 FT-IR 谱图中不仅保留了 DBA/BDM 体系固有的特征峰,如 C=O 伸缩振动、C-N 伸缩振动及苯环相关吸收,还出现了归属于 PHMP 中 $\text{P}=\text{N}$ 键的特征吸收峰,证实 PHMP 已被引入固化体系中。值得注意的是,谱图中未检测到明显的 C=C 双键特征吸收峰,这表明 PHMP 链段上的马来酰亚胺基团已参与了树脂的固化交联,进一步支持了 PHMP 与 DBA/BDM 基体之间形成化学键合、共同构建交联网络的结论。上述结果也表明,本研究采用的阶梯升温固化程序覆盖了从烯加成、Diels-Alder 反应到高温重排的完整温度区间,能够有效驱动各阶段反应的进行,满足该树脂体系的固化需求。

2.3 热稳定性与力学性能

材料的热稳定性与其高温服役能力以及阻燃性能高度相关^[24]。为此,本研究首先通过热重分析评价了 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的热分解行为,结果如图 4(a, b)所示。在氮气气氛下,所有样品在 400~550 °C 范围内均出现单一的主要失重阶段(图 4(a)),这主要是因为树脂交联网络中主链键在该温度区间热解。尽管主要热分解温度区间相近,但 DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料的失重动力学及最终残炭量都存在显著差异。

从 DTG 曲线(图 4(b))可见,随着 PHMP 质量分数的增加,BMI/PHMP 复合材料的最大失重速率逐渐降低。DBA/BDM 树脂的最大失重速率为 1.12%/°C, BMI/PHMP 4.0 的最大失重速率则降至 0.86%/°C,表明 PHMP 的引入能够降低热分解速率或抑制快速裂解。另外,DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料在 800 °C 下的残炭率差异显著。DBA/BDM 树脂的残炭率仅为 24.7%,而 BMI/PHMP 4.0 的残炭率则提升至 41.2%。这一提升可能与 PHMP 中磷-氮结构在热解过程中生成含磷衍生物并发挥“催化成炭”作用有关,其可促进基体脱水、交联/芳构化,从而形成更稳定、更致密的炭层。因此,TGA 结果支持“PHMP 可促进 DBA/BDM 体系热解成炭”的结论。

为分析 PHMP 对 DBA/BDM 树脂的刚性以及耐热性的影响,本研究通过 DMA 得到了 DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料随温度变化的储能模量(E)及 T_g (图 4(c~e))。结果表明,随着 PHMP 添加量的增加,复合材料的 E 与 T_g 均呈现“先升高后降低”的非单调变化,其原因在于:在低添加量下,PHMP 侧链马来酰亚胺基团可参与固化反应并形成共价连接,从而提高有效交联密度、限制链段运动(2.2 节已经说明)。BMI/PHMP 2.0 的 T_g 达到 312 °C,较 DBA/BDM 树脂(295 °C)提高了 17 °C,同时 E 也保持在较高水平,表明适量 PHMP 对树脂网络结构具有增强的作用。然而,BMI/PHMP 4.0 的 T_g 与 E 均出现小幅下降,这可能源于两方面原因:一是过量 PHMP 在基体中发生局部富集或团聚,导致网络结构不均一、降低有效交联效率;二是 PHMP 属于高弹性分子,当其添加量大时可能产生一定的“内增塑效应”。因此,将 PHMP 控制在适宜添加量有助于在提升树脂耐热性与刚性的同时维持结构的均匀性与稳定性。

在提升 DBA/BDM 树脂韧性方面,PHMP 的引入表现出更为明显的改善效果。如图 4(f)所示,随着 PHMP 的质量分数从 0 增加至 4%,BMI/PHMP 复合材料的冲击强度从 6.1 kJ/m² 持续提升至 13.7 kJ/m²,增幅高达 124.6%,表明材料的脆性得到有效改善。

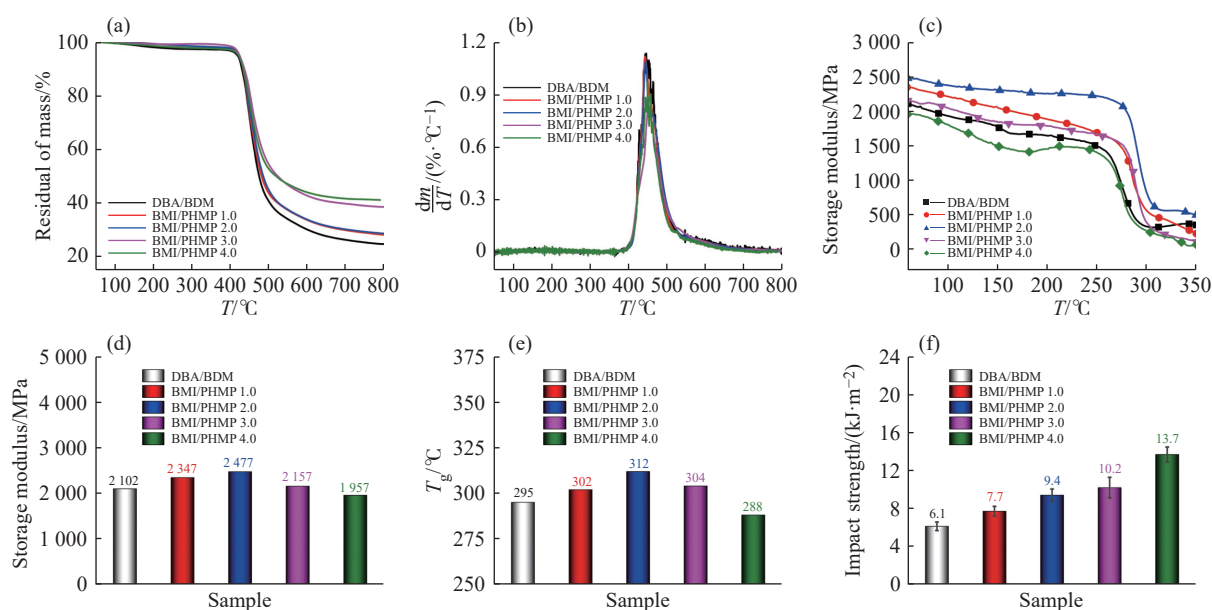
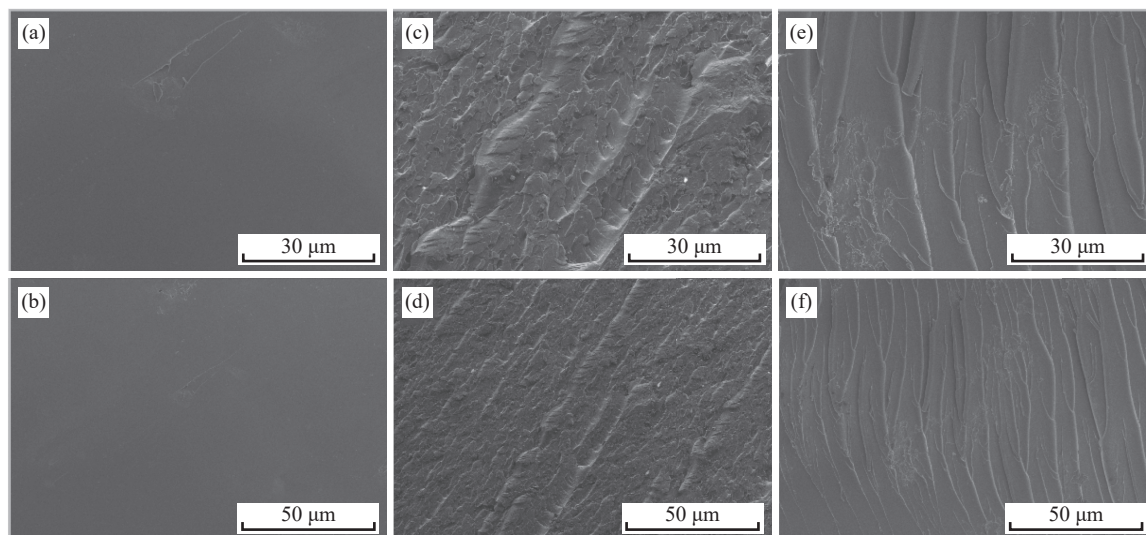


图 4 DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料的(a)TGA 曲线,(b)DTG 曲线,(c)储能模量-温度曲线,(d)室温储能模量,(e) T_g 以及(f)冲击强度

Fig. 4 (a) TGA curves, (b) DTG curves, (c) storage modulus-temperature curves, (d) room-temperature storage modulus, (e) T_g and (f) impact strength of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites

为探究其结构-性能关联,本研究通过 SEM 对 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的冲击断面形貌进行了观察,结果如图 5 所示。DBA/BDM 树脂的冲击断面平整光滑,呈现典型的脆性断裂特征; BMI/PHMP 2.0 的断面出现大量裂纹偏转、分支等形貌,表明冲击能量在扩展过程中被有效耗散;而 BMI/PHMP 4.0 的断面可观察到 PHMP 团聚体。这些团聚体在一定程度上破坏了 DBA/BDM 交联网络的完整性,导致交联密度降低,虽然引起 T_g 下降,但进一步提高了材料的冲击韧性。

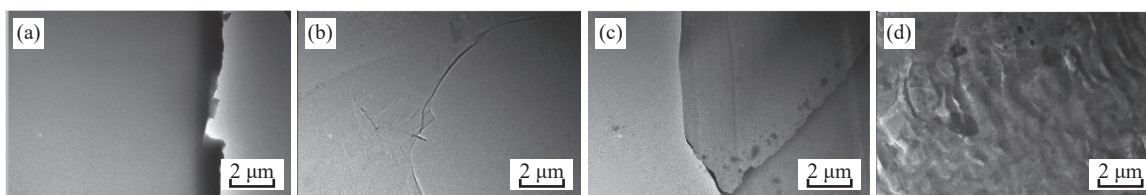


(a, b) DBA/BDM; (c, d) BMI/PHMP 2.0; (e, f) BMI/PHMP 4.0

图 5 DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料的冲击断面的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of the impact fracture surfaces of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites

为了分析 PHMP 在 DBA/BDM 树脂中的分散性,对 DBA/BDM 与 BMI/PHMP 的超薄切片进行了 TEM 表征,结果如图 6 所示。未改性的 DBA/BDM 树脂呈现衬度均一的片状结构,表明其内部相对均一。BMI/PHMP 2.0 的整体透明度略有降低但仍保持均一,说明此时 PHMP 分散较为充分。BMI/PHMP 3.0 的 TEM 图像中出现明显的衬度不均一区域,提示可能发生 PHMP 局部富集/微相分离; BMI/PHMP 4.0 的明暗对比更为显著,说明团聚/相分离程度进一步增强,从而不利于网络均匀性与综合性能保持。



(a) DBA/BDM; (b) BMI/PHMP 2.0; (c) BMI/PHMP 3.0; (d) BMI/PHMP 4.0

图 6 DBA/BDM 树脂以及 BMI/PHMP 复合材料的超薄切片的 TEM 图像

Fig. 6 TEM images of ultrathin sections of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites

综上, PHMP 可作为 DBA/BDM 树脂的多功能改性剂: 在适量添加下, 其一方面通过参与固化并形成共价连接发挥“结构增强”作用, 提升材料的耐热性与刚性; 另一方面通过引入可运动的柔性链段与界面耗能机制实现增韧。两种作用协同使材料综合性能得到优化。

2.4 阻燃性能

材料燃烧过程中的热释放与烟释放行为是分析其火灾安全性的关键^[25]。本研究采用锥形量热仪、极限氧指数和垂直燃烧测试对 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的阻燃性能进行了综合评价。锥形量热仪的测试结果如图 7 与图 8 所示, 未改性的 DBA/BDM 树脂在燃烧时表现出较高的热释放水平, 其峰值热释放速率 (PHRR) 与 THR 分别达到 612.3 kW/m^2 与 80.3 MJ/m^2 (图 7(a, b))。随着 DBA/BDM 中 PHMP 含量逐渐增大, BMI/PHMP 复合材料的总热释放量逐渐降低。BMI/PHMP 4.0 的 PHRR 与 THR 分别下降至 453.6 kW/m^2 和 47.4 MJ/m^2 , 降幅分别达 25.9% 和 41.0%。值得注意的是, 添加 PHMP 后, 材料的点燃时间以及达到 PHRR

的时间都略有提前,这可能源于 PHMP 受热产生的磷酸类衍生物在燃烧初期对基体降解具有一定的促进作用。随着燃烧进行,PHMP 促进形成的炭层逐渐覆盖材料表面,有效阻碍了体系内热量与可燃气体的传递,使得复合材料的 HRR 曲线迅速下降并趋于平稳。这种特殊的作用方式使得 PHMP 在树脂燃烧前期加速形成保护性炭层,从而在后期更有效地抑制其燃烧。

由图 7(c)可知,含有 PHMP 的 DBA/BDM 树脂燃烧时的 CO_2 释放速率(CO_2 RR)曲线与 HRR 曲线的变化趋势基本一致,说明 CO_2 释放过程与热释放行为具有较强的相关性,体系中碳元素的氧化过程与燃烧强度变化基本同步。为了评估 PHMP 对 DBA/BDM 树脂阻燃等级的影响规律,通过极限氧指数和垂直燃烧测试得到了 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的 LOI 以及 UL-94 等级。如图 7(d)所示,未改性的 DBA/BDM 树脂的 LOI 为 31.0%,而 BMI/PHMP 4.0 的 LOI 提高至 35.5%,说明 PHMP 显著增强了材料的自熄能力。如表 2 所示,垂直燃烧测试结果进一步验证了阻燃等级的提升:当样品厚度为 3.2 mm 时,未改性的 DBA/BDM 树脂仅能达到 UL-94 V-2 级,而 BMI/PHMP 1.0 达到 V-0 级;当样品厚度为 1.6 mm 时,未改性的 DBA/BDM 树脂没有级别,而 BMI/PHMP 4.0 达到 V-0 级。

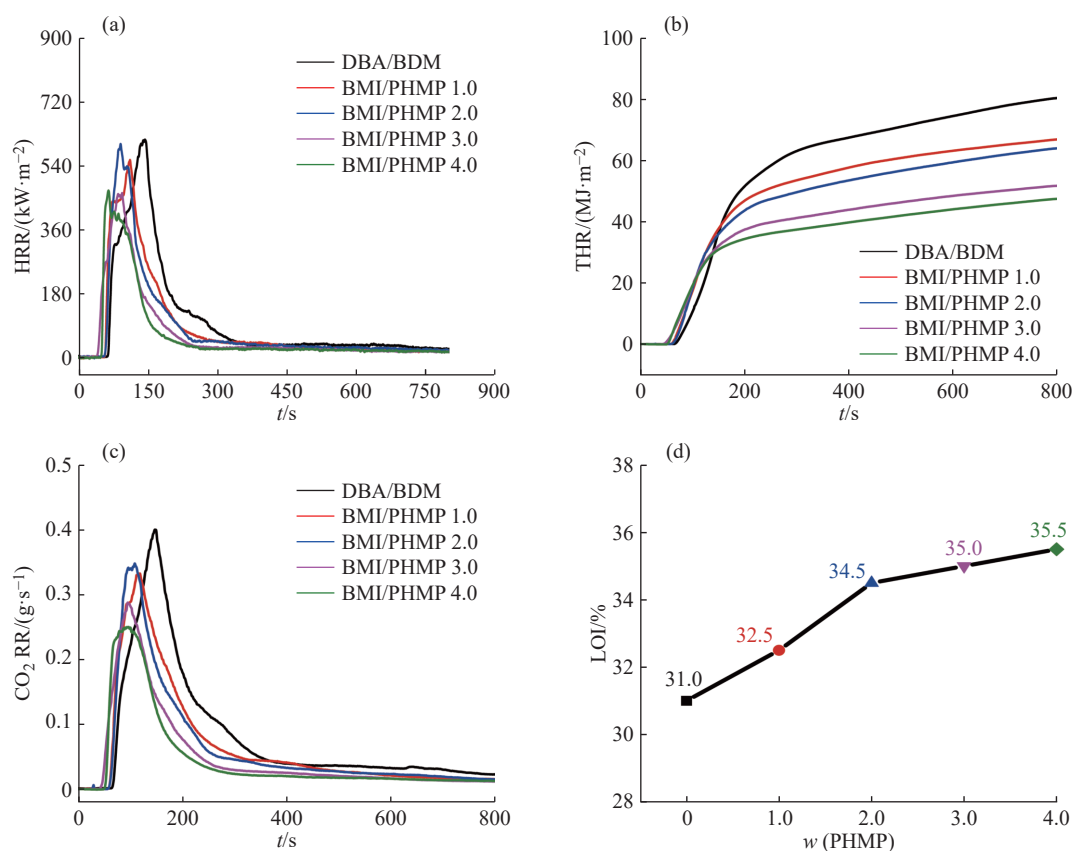


图7 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的(a)HRR; (b)THR; (c) CO_2 RR 与(d)LOI

Fig. 7 (a) HRR, (b) THR, (c) CO_2 RR, and (d) LOI of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites

除了抑制热释放,PHMP 对树脂燃烧时烟释放的抑制作用同样显著。如图 8(a, b)所示,未改性的 DBA/BDM 树脂的 TSP 高达 21.2 m²,表现出较高的非热危害性;而 BMI/PHMP 4.0 的 TSP 降至 14.4 m²,降幅达 32.1%。这主要得益于 PHMP 热解产生的磷酸衍生物,它能催化树脂形成致密炭层,该炭层通过隔热和阻隔挥发分,将更多碳固定在凝聚相,从而显著抑制烟释放。同时,对 CO 的释放行为进行了分析。如图 8(c, d)所示,随着 PHMP 添加量的增加,虽然 CO 的释放速率(CO RR)峰值有所上升,但 CO 释放总量(TCOP)呈先降低后略有回升的趋势。这表明适量 PHMP 有助于抑制不完全燃烧产物的释放;而在较高添加量下,更厚更致密的炭层可能限制氧气的传递,使局部燃烧环境趋于缺氧,导致 CO 略有增加。

2.5 阻燃机理分析

为了深入研究 PHMP 在 DBA/BDM 树脂中的阻燃机制,对锥形量热仪测试后所得的残炭进行了宏观形

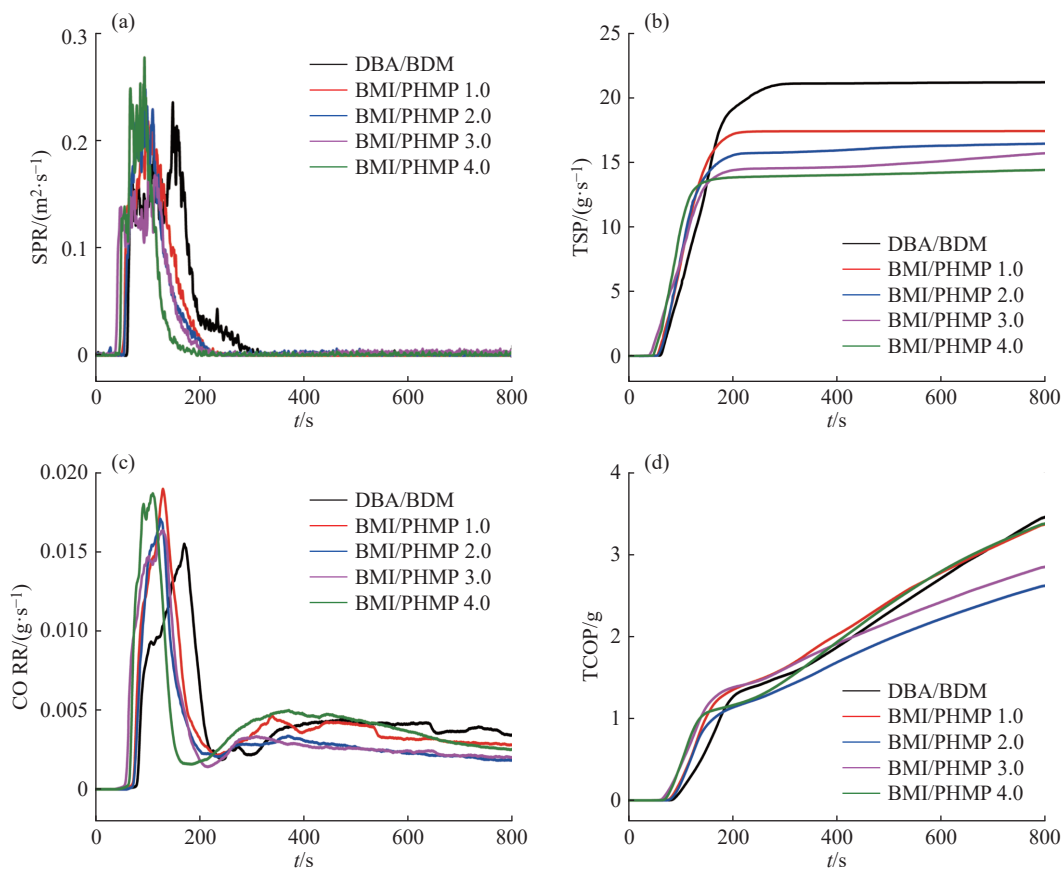


图 8 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料的(a)SPR 曲线;(b)TSP 曲线;(c)CO RR 和(d)TCOP
Fig. 8 (a) SPR curves, (b) TSP curves, (c) CO RR and (d) TCOP of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites

表 2 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料燃烧特性的相关参数

Table 2 Relevant parameters of combustion characteristics for DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites							
Sample	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ²	TCOP/g	LOI (3.2 mm)/%	UL-94 (3.2 mm)	UL-94 (1.6 mm)
DBA/BDM	612.3	80.3	21.2	3.44	31.0	V-2	NR
BMI/PHMP 1.0	554.6	66.9	17.4	3.35	32.5	V-0	V-2
BMI/PHMP 2.0	601.5	64.0	16.3	2.61	34.5	V-0	V-2
BMI/PHMP 3.0	460.7	51.7	15.7	2.84	35.0	V-0	V-1
BMI/PHMP 4.0	453.6	47.4	14.4	3.37	35.5	V-0	V-0

貌与微观结构分析。图 9 展示了 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料燃烧后残炭的数码照片。未改性 DBA/BDM 树脂几乎燃烧, 仅残留少量表面疏松的炭渣, 且膨胀高度仅为 1.0 cm, 说明其自身在燃烧过程中难以形成有效的隔热保护层。当 BMI/PHMP 复合材料燃烧后, 残炭的膨胀程度与残留量均显著增加。特别是 BMI/PHMP 4.0 的残炭在外观上呈现连续、完整的结构, 且其膨胀高度增至 5.8 cm, 残炭率大幅提升至 40.6%, 证实了 PHMP 可显著增强 DBA/BDM 树脂体系的成炭能力。

另外, 通过 SEM 表征了残炭的微观形貌(图 10(a, b))。结果表明, 未改性的 DBA/BDM 树脂的残炭外表面呈现多孔、疏松且不连续的形貌, 这种炭层难以有效阻隔热量与挥发分的传递。与之不同, BMI/PHMP 4.0 残炭外表面则表现出连续、致密且较为平整的形貌。这类致密炭层可作为一种物理屏障, 有效延缓外部热流传入及内部可燃产物的逸出, 从而显著降低树脂燃烧时热与烟雾的释放速率。

为了进一步明确 PHMP 对 BMI 燃烧后炭层的化学组成与结构的影响, 采用 XPS 和 Raman 对所有的残炭进行了分析。如图 10(c, d) 所示, BMI/PHMP 4.0 残炭的 P 2p 高分辨谱图中可明显观察到归属于 P—O、O=P—O 及 P—N 结构的特征峰, N 1s 谱图中除 P—N 键外, 还存在 C—N 与 N—H 相关信号, 表明 PHMP 热解后其部分磷、氮元素成功保留于炭层中。这些含磷结构可能在高温下转化为磷酸类衍生物, 催化树脂基体

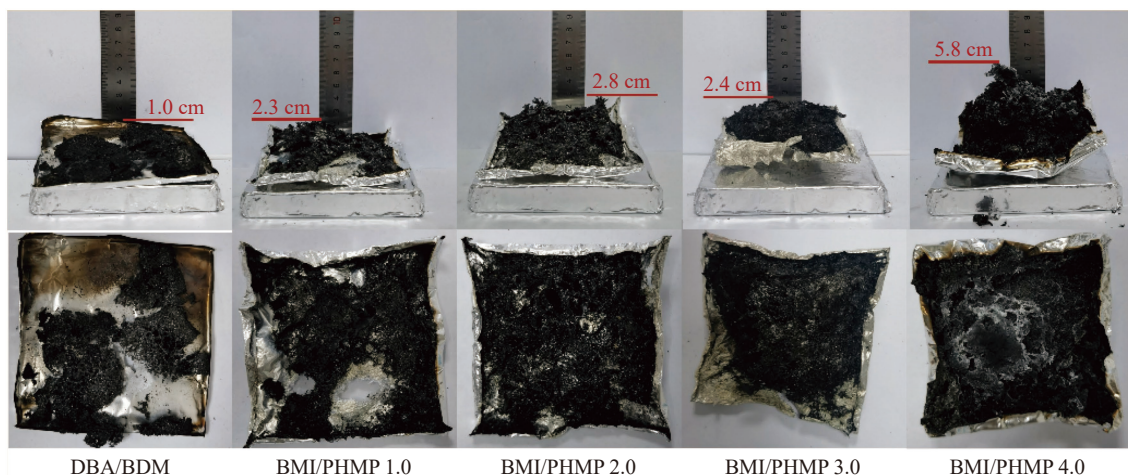


图 9 DBA/BDM 树脂及 BMI/PHMP 复合材料燃烧后残炭的数码照片

Fig. 9 Digital photographs of the residual char of DBA/BDM resin and BMI/PHMP composites after combustion

脱水、交联, 促进形成稳定的炭骨架。Raman 光谱结果(图 10(e))显示, 添加 PHMP 后, 残炭的 D 峰与 G 峰的峰面积之比(I_D/I_G , 用来衡量石墨化程度)减小, 表明炭层的石墨化程度提高^[26, 27], 这有助于增强炭层的热稳定性与抗氧化能力。除凝聚相成炭作用外, PHMP 还展现出气相阻燃能力。用 FT-IR 对 BMI/PHMP 4.0 在 400 °C 下热解释放的气体成分进行了分析, 结果如图 10(f)所示。除了 CO、CO₂、羰基及芳香族化合物等物质之外, 在谱图中可清晰地观察到归属于 P—O 和 P=O 结构的特征吸收峰, 表明热解过程中释放了含磷挥发性产物。结合已有文献^[28, 29]报道, 这类气态含磷物种在火焰区可进一步转化为 PO·等含磷活性自由基, 这些自由基能够有效淬灭燃烧链式反应中的 H·与 HO·自由基, 从而抑制火焰的持续传播。

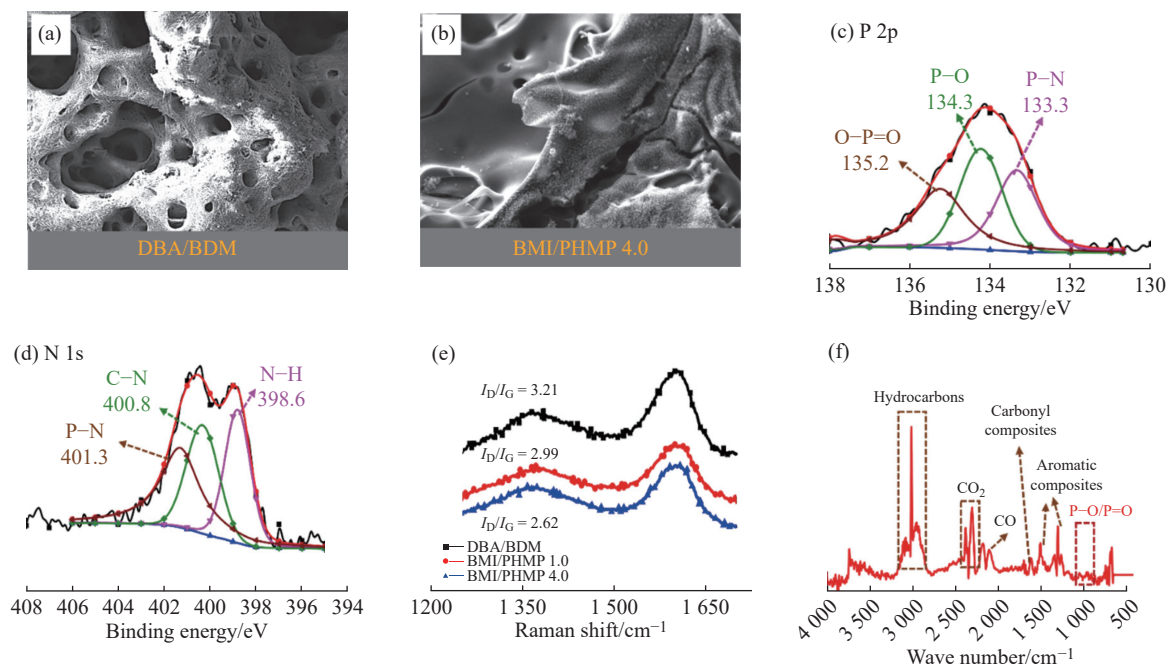


图 10 DBA/BDM 及 BMI/PHMP 复合材料燃烧残炭的结构与组成分析: (a)DBA/BDM 与(b)BMI/PHMP 4.0 残炭的 FE-SEM 图像; (c, d)XPS 高分辨 P 2p 谱与 N 1s 谱; (e)Raman 光谱; (f)BMI/PHMP 4.0 在 400 °C 热解气体产物的 FT-IR 谱图

Fig. 10 Structure and composition analysis of char residues from DBA/BDM and BMI/PHMP composites after combustion: FE-SEM images of char residue of (a) DBA/BDM and (b) BMI/PHMP 4.0; (c, d) high-resolution XPS spectra of P 2p and N 1s; (e) Raman spectra; (f) FT-IR spectra of gaseous pyrolysis products for BMI/PHMP 4.0 at 400 °C

综上所述, PHMP 在 DBA/BDM 树脂中的阻燃作用源于凝聚相与气相协同机制: 在凝聚相中, 其热解产物催化基体形成膨胀、致密且石墨化程度更高的保护炭层; 在气相中, 释放的含磷活性物种发挥自由基淬灭效应, 中断燃烧链反应。这两种机制的协同作用赋予 BMI/PHMP 复合材料优异的阻燃与抑烟性能。

3 结 论

(1)针对双马来酰亚胺树脂固有脆性与易燃性难以协同提升的挑战,通过分子设计合成了一种侧链含马来酰亚胺基团的线性聚磷腈。该改性剂可凭借其活性侧链参与树脂交联网络,在提升复合材料 T_g 的同时,利用其磷-氮骨架赋予体系优异的阻燃与抑烟性能。

(2)PHMP 能够显著提升 DBA/BDM 树脂的综合性能。BMI/PHMP 2.0 的 T_g 相对 DBA/BDM 树脂提高了 17 °C,说明其在保持高耐热性方面具有明显优势;冲击强度由 DBA/BDM 树脂的 6.1 kJ/m² 提高至 BMI/PHMP 4.0 的 13.7 kJ/m²,增幅达 124.6%;同时 LOI 提高至 35.5%,垂直燃烧测试达 UL-94 V-0 级,THR 与 TSP 分别降低 41.0% 和 32.1%,表现出优异的阻燃与抑烟性能。

(3)PHMP 通过“反应型接枝参与网络构建+磷氮骨架促进凝聚相/气相阻燃”的协同机制,实现了 DBA/BDM 树脂耐热性、韧性与阻燃性能的多维优化。

参考文献:

- [1] ZHOU X, CHU F K, XU Z M, QIU S L, HU Y. Preparation of BMI monomers containing phosphate and phosphonate structure to enhance the flame retardant and toughness of BMI [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 903-914.
- [2] ZHOU Y F, WANG L, DING L L, YANG W Y, ZHANG C W, LIU D L, HU W Z, HU Y. Innovative design and preparation of hierarchical BP-OH@HAP structure: Study on flame retardancy and mechanical characteristics of UPR nanocomposites [J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(11): 2870-2876.
- [3] NIE X, LONG L J, XU T, LI B, SHAN C Y, XIANG Y S, LIU Y, QIN S H, HE M, YU J. Combustion and pyrolysis behaviors of flame retardant poly(lactic acid) composites containing phosphaphenanthrene and maleimide molecules [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 174: 106143.
- [4] LI S, YAN H X, FENG S Y, LI X. Phosphorus-containing flame-retardant bismaleimide resin with high mechanical properties [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(12): 3547-3557.
- [5] YANG C W, LIANG G Z, GU A J, YUAN L. Flame retardancy and mechanism of bismaleimide resins based on a unique inorganic-organic hybridized intumescent flame retardant [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(43): 15075-15087.
- [6] ZHOU Y F, WANG C L, QIU S L, HU W Z, HU Y, ZHANG L B. Multifunctional linear polyphosphazene with reactive side groups: Achieving fire resistance and low dielectric bismaleimide [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 296: 112254.
- [7] JIANG X, CHU F K, ZHOU X, LI X J, JIA P F, LUO X Y, HU Y, HU W Z. Construction of bismaleimide resin with enhanced flame retardancy and mechanical properties based on a novel DOPO-derived bismaleimide monomer [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 629-641.
- [8] WANG D S, XIONG X H, REN R, MA X H, HAN A C, CHEN P. Characterization and properties of high-temperature resistant structure adhesive based on novel toughened bismaleimide resins [J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(5): 488-496.
- [9] HAN Y J, LIAO G X, XU Y J, YU G P, JIAN X G. Cure kinetics, phase behaviors, and fracture properties of bismaleimide resin toughened by poly(phthalazinone ether ketone) [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(12): 2301-2308.
- [10] ZOU Q, XIAO F, GU S, LI J, ZHANG D J, LIU Y F, CHEN X B. Toughening of bismaleimide resin based on the self-assembly of flexible aliphatic side chains [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16526-16531.
- [11] ZHOU Y F, MA K, ZHANG L B. Polyphosphazene based core-shell structure using MXene as a hard template: Improving the toughness and fire safety performance of UPR composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 241: 111560.
- [12] LI S, YAN H X, FENG S Y, NIU S. Synthesis and characterization of a phosphorus-containing flame retardant with double bonds and its application in bismaleimide resins [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(123): 101480-101486.
- [13] ZHOU X, QIU S L, MU X W, ZHOU M T, CAI W, SONG L, XING W Y, HU Y. Polyphosphazenes-based flame retardants: A review [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108397.
- [14] JIANG H, XIE Y H, ZHU R, LUO Y, SHENG X X, XIE D L, MEI Y. Construction of polyphosphazene-functionalized Ti₃C₂T_x with high efficient flame retardancy for epoxy and its synergetic mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141049.
- [15] ZHOU X, QIU S L, CHU F K, XU Z M, HU Y. An integrated intumescent flame retardant of bismaleimide from novel maleimide-functionalized triazine-rich polyphosphazene microspheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138083.
- [16] CHEN W H, SUN D X, ZHANG D Y, QI X D, YANG J H, WANG L, WANG Y. Synchronously enhanced flame retardancy and

- mechanical properties of polylactic acid via *in-situ* assembly of polyphosphazene nanoparticles on ammonium polyphosphate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156361.
- [17] BAI Z C, HUANG T, SHEN J H, XIE D, XU J J, ZHU J H, CHEN F Q, ZHANG W B, DAI J F, SONG P A. Molecularly engineered polyphosphazene-derived for advanced polylactide biocomposites with robust toughness, flame retardancy, and UV resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148964.
- [18] CHEN P, WU Z, GUO T, ZHOU Y, LIU M L, XIA X F, SUN J W, LU L D, OUYANG X P, WANG X, FU Y S, ZHU J W. Strong chemical interaction between lithium polysulfides and flame-retardant polyphosphazene for lithium-sulfur batteries with enhanced safety and electrochemical performance [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): 2007549.
- [19] ZHAO L, ZHAO C X, GUO C Y, LI Y T, LI S L, SUN L Y, LI H, XIANG D. Polybenzoxazine resins with polyphosphazene microspheres: Synthesis, flame retardancy, mechanisms, and applications [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(23): 20275-20284.
- [20] 刘韶泽, 李登海, 惠德峰, 李宇飞, 武丽霞, 刘韶华, 杨尚军. 线性聚有机磷腈的合成及其表征 [J]. 甘肃科技, 2019, 35(10): 77-81.
- LIU S Z, LI D H, HUI D F, LI Y F, WU L X, LIU S H, YANG S J. Synthesis and characterization of linear polyorganophosphazenes [J]. *Gansu Science and Technology*, 2019, 35(10): 77-81.
- [21] FENG Y, LI D D, HE W W, ZHANG L F, CHENG Z P. Efficient polyphosphazene covalent triazine flame retardants for epoxy resin: Double-faced role of benzene ring and flame-retardant mechanism [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 241: 111530.
- [22] ZOU W Q, LUO K Q, XU J, QIU M N, TIAN J, WU Z P, GUO B H. Preparation and properties of toughened/flame-retardant PA6/glass-fiber composites reinforced by linear polyphosphazene elastomers [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(13): 12273-12288.
- [23] HUO S Q, WANG J, YANG S, WANG J P, ZHANG B, ZHANG B, CHEN X, TANG Y S. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen type flame retardant composed of maleimide, triazine-trione, and phosphaphenanthrene and its flame retardant effect on epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 131: 106-113.
- [24] LONG L J, NIE X, WANG X, SHAN C Y, QIN S H, GONG W, HAI F, YU J. Properties and mechanism of flame retardant poly (lactic acid) composites containing phosphaphenanthrene-hydroxyl phenyl maleimide derivative [J]. *Journal of Polymer Science*, 2025, 63(7): 1695-1706.
- [25] JIANG Z J, YUAN L, LIANG G Z, GU A J. Unique liquid multi-maleimide terminated branched polysiloxane and its flame retarding bismaleimide resin with outstanding thermal and mechanical properties [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 30-41.
- [26] 沙睿琪, 苏耀卓, 许琳琼, 叶文杰, 韩金, 杨成武, 赵永青. 聚硼硅氧烷协同铂化合物对陶瓷化硅酮密封胶阻燃与防火性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 139-149.
- SHA R Q, SU Y Z, XU L Q, YE W J, HAN J, YANG C W, ZHAO Y Q. Effect of polyborosiloxane synergy with platinum compounds on flame retardancy and fire resistance of ceramifiable silicone sealant [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2026, 39(2): 139-149.
- [27] 李如杰, 徐世爱. 咪唑类离子液体对高填充 MH/LLDPE 阻燃复合材料界面及流变性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 24-33.
- LI R J, XU S A. Interfacial and flow properties of imidazolium-based ionic liquid modified highly filled MH/LLDPE flame retardant composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2026, 39(1): 24-33.
- [28] ZHANG T M, XIE H Y, XIE S, HU A J, LIU J, KANG J, HOU J, HAO Q, LIU H, JI H X. A superior two-dimensional phosphorus flame retardant: Few-layer black phosphorus [J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 5062.
- [29] QIN C L, CHEN J, RUAN S S, LIU F Y, ZHANG L D. Theoretical study on the effect of oxidation states of phosphorus flame retardants on their mode of action [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 223: 110735.

(责任编辑: 刘亚萍)