高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

一种阻燃型铜基金属有机框架材料的制备及在环氧树脂中的性能

万松涛[1]，曹志林[1]，王正洲[1,2]
（1. 同济大学材料科学与工程学院高分子材料系，
2. 先进土木工程材料教育部重点实验室，上海 201804）

摘要 采用超声辅助法与水热合成法，利用席夫碱配体4,4′-(1,4-苯二甲亚基二次亚氨基)二苯甲酸(TBPA)制备了一种铜基金属有机框架(Cu-MOF)，再用其与9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)反应，制备了阻燃型Cu-MOF，即Cu-MOF@DOPO. 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜及X射线衍射等手段对其进行表征，探讨了Cu-MOF@DOPO对环氧树脂(EP)阻燃性能、力学性能及热性能等的影响. 研究结果表明，与纯EP相比，添加2%(质量分数)Cu-MOF@DOPO的EP复合材料综合性能显著提升：极限氧指数由23.2%(纯EP)提升至29.6%，UL-94等级达到V-0级；峰值热释放速率降低14.2%，总热释放量降低8.1%，且总烟释放量也有所降低. 机理分析表明，Cu-MOF@DOPO的引入可促进EP在燃烧时形成致密的炭层，同时具有气相成分的协同阻燃作用，显著提升了EP的阻燃性能. 此外，与未改性Cu-MOF及阻燃改性有机配体TBPA-DOPO相比，Cu-MOF@DOPO改性EP复合材料呈现出更高的玻璃化转变温度与更优异的力学性能.

关键词 环氧树脂；金属-有机框架；阻燃性能；力学性能；热性能
中图分类号 O631 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260122

Fabrication of a Flame-retardant Cu-based Metal Organic Framework and Its Effect on Properties of Epoxy Resin

WAN Songtao[1], CAO Zhilin[1], WANG Zhengzhou[1,2*]
(*1. Department of Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,*
2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials,
Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, *China*)

Abstract A copper-based metal-organic framework (Cu-MOF) with schiff base organic ligand 4,4′-[1,4-phenylenebis(methanylylidene)bis(nitrilo)]dibenzoic acid (TBPA) was first synthesized *via* ultrasound-assisted and hydrothermal methods. Then, a flame-retardant Cu-MOF derivative (Cu-MOF@DOPO) was prepared by reacting Cu-MOF with a reactive flame retardant 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). The Cu-MOF@DOPO was confirmed by multiple characterization techniques, including scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The effect of Cu-MOF@DOPO on flame retardant, mechanical and thermal properties of epoxy resin (EP) was investigated. The results indicated that EP containing 2% (mass fraction) Cu-MOF@DOPO (EP/2MD) had a limiting oxygen index (LOI) of 29.6% and achieved a UL-94 V-0 rating. Meanwhile, the peak heat release rate (pHRR) and total heat release (THR) of EP/2MD decreased by 14.2% and 8.1%, respectively, while the total smoke production (TSP) slightly deceased compared with those of pure EP. During combustion, Cu-MOF@DOPO in EP exerted its flame-retardant action

收稿日期：2026-03-21. 网络首发日期：2026-05-28.
联系人简介：王正洲，男，博士，研究员，主要从事聚合物阻燃方面的研究. E-mail：zwang@tongji.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：21975185)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21975185).

both in the condensed phase and the gas phase. Compared with the EP composites filled with Cu-MOF or the flame-retardant ligand TBPA-DOPO, the EP/Cu-MOF@DOPO composites exhibited a higher glass transition temperature and enhanced mechanical properties.

Keywords Epoxy resin; Metal-organic framework; Flame retardancy; Mechanical property; Thermal property

环氧树脂(EP)作为一类高性能聚合物材料，凭借其优异的力学强度、良好的化学稳定性及出色的粘结性能，已广泛应用于航空航天[1]、电子电气[2]、涂料涂装[3]及建筑工程[4]等领域. 然而，EP分子结构中富含碳、氢及氧元素，使其具有显著的易燃性. 同时，EP在燃烧时产生的有毒有害烟雾会对火灾现场及生态环境构成严重威胁[5,6]. 因此，研究低烟无卤阻燃EP具有重要意义.

金属-有机框架材料(Metal-organic framework，MOF)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键组装形成的多孔晶体材料[7]. MOF凭借其高比表面积、可调的孔结构及丰富的组成多样性，广泛应用于气体储存吸附[8]、光热效应[9,10]及催化反应[11]中，并在阻燃领域展现出潜在的应用价值[12]. 一方面，MOF具有独特的孔结构和高比表面积，可以吸附聚合物燃烧过程中释放的有毒气体，提升抑烟性能[13]；另一方面，MOF的大量不饱和金属位点以及燃烧后生成的氧化物均具备催化能力，可加速炭层的形成[14]. 然而，常规的MOF在EP中阻燃效率不高. Zheng等[15]合成了3种过渡金属元素的MOF，即Zn-MOF，Co-MOF和Fe-MOF. 当Zn-MOF，Co-MOF和Fe-MOF的质量分数为2%时，EP/Co-MOF，EP/Zn-MOF和EP/Fe-MOF的峰值热释放速率与纯EP相比分别降低31.3%，27.8%和18.6%；总热释放量分别降低4.2%，10.6%和7.6%. Zhang等[16]首次将钼基MOF(Mo-MOF)用作环氧树脂的阻燃剂. 与纯EP相比，添加6%(质量分数)Mo-MOF能使峰值热释放速率和总烟释放量分别降低44.7%和25.1%. 复合材料的极限氧指数(LOI)由24.8%提高到32.8%，UL-94达到V-2级，无滴落. 研究表明，虽然MOF本体具有一定的阻燃性能，但单独将MOF用作阻燃剂往往不能满足工业上需要的UL-94 V-0级，阻燃效果不高.

为了提高MOF的阻燃效果，通常将含磷及氮等阻燃元素的组分接枝或包覆于MOF表面，可借助元素协同效应显著增强其阻燃性能. Wang等[17]采用植酸(PA)对一种核壳结构的钴核锌壳沸石咪唑酯MOF(ZIF67@ZIF8)进行阻燃功能化改性，制得PA-ZIF67@ZIF8阻燃剂；将其以5%的质量分数掺入EP基体后，复合材料可通过UL-94 V-0级阻燃测试，且热释放量和烟雾生成量均显著降低. Cai等[18]以具有席夫碱结构的有机配体为原料合成出钴基MOF(ZIF-67)，然后用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)修饰ZIF-67得到DOPO@ZIF-67阻燃剂. 研究发现，与纯EP相比，添加4%(质量分数)DOPO@ZIF-67的EP复合材料的LOI为32.1%，并达到了UL94 V-0级. 目前，阻燃改性MOF在EP中要达到一定的阻燃效果(如UL94 V-0级)往往需要较大的添加量，这对基体树脂的机械性能影响较大. 因此，需要合成高效的阻燃MOF以避免因较高的添加量对EP复合材料的机械性能造成严重下降.

本文合成了双羧酸类的席夫碱配体4,4′-[(1,4-苯二甲亚基)二(次亚氨基)]二苯甲酸(TBPA)，将其与DOPO反应，生成阻燃配体TBPA-DOPO，并进一步与铜离子配位，合成了阻燃Cu-MOF(Cu-MOF@DOPO)，探究了Cu-MOF@DOPO对EP阻燃性能、力学性能及热性能等的影响.

1 实验部分

1.1 试　剂

无水乙醇和4,4′-二氨基二苯甲烷(DDM)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；对苯二甲醛、4-氨基苯甲酸、一水合乙酸铜(纯度99%)和DOPO，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氢氧化钠，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；双酚A型环氧树脂(E51、环氧值0.54 mol/100 g)，中国石油化工有限责任公司.

1.2 Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO的制备

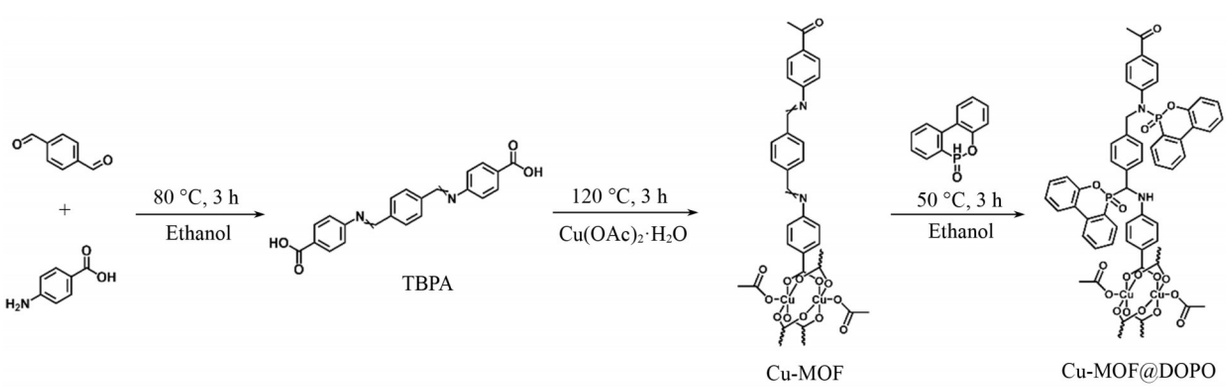
1.2.1 中间体TBPA的合成　将1.34 g(10 mmol)对苯二甲醛和100 mL无水乙醇加入干燥的三颈烧瓶中，搅拌使对苯二甲醛完全溶解；在一只干燥的烧杯中，用100 mL无水乙醇溶解2.74 g(20 mmol)4-氨

基苯甲酸；于80 ℃和持续搅拌条件下将4-氨基苯甲酸的乙醇溶液滴入对苯二甲醛的乙醇溶液中，滴加完毕后继续回流反应3 h；反应结束后，对混合物进行抽滤处理，所得滤饼用无水乙醇洗涤数次，随后于120 ℃干燥24 h，得到黄色粉末状产物TBPA，产率约为84%.

1.2.2 TBPA-DOPO的合成 将3.72 g(10mmol)TBPA和100 mL无水乙醇加入到干燥的三颈烧瓶中，经超声分散形成黄色悬浊液；向该悬浊液中加入4.32 g(20 mmol) DOPO，于80 ℃下持续搅拌反应3 h；反应过程中混合物由黄色逐渐转变为白色；反应结束后，采用抽滤方法分离出产物，滤饼用乙醇洗涤数次，于120 ℃干燥24 h，得到白色粉末状产物(TBPA-DOPO)，产率约为87%.

1.2.3 Cu-MOF的合成 参照文献[19]方法制备Cu-MOF. 将3.72 g(10 mmol)TBPA与10 mL 10%(质量分数)氢氧化钠水溶液加入500 mL去离子水中，搅拌使TBPA溶解，形成黄色澄清的TBPA水溶液；将3.99 g (20 mmol)一水合乙酸铜溶于100 mL去离子水中，配制得到乙酸铜水溶液；在超声辅助条件下，将乙酸铜水溶液滴入TBPA水溶液中，滴加完毕后于室温下反应30 min；为优化产物晶体结构，将反应后的混合体系转移至水热反应釜中，于120 ℃下保温反应6 h；反应结束后离心分离，所得固体产物用去离子水洗涤数次，随后于100 ℃下干燥12 h，得到黄色粉末状产物Cu-MOF，其化学式为$Cu_2(bdda)(OAc)_2·1H_2O$，以金属离子为基准计算，产率约为70%.

1.2.4 Cu-MOF@DOPO的合成 利用席夫碱反应将DOPO加成至Cu-MOF的C═N键上制备Cu-MOF@DOPO. 将2.00 g Cu-MOF超声分散在无水乙醇中，然后加入1.00 g DOPO，在50 ℃下持续搅拌反应3 h，离心并用无水乙醇清洗若干次，除去多余的DOPO后收集最终产物，随后于100 ℃下干燥12 h，得到黄色粉末状产物Cu-MOF@DOPO. Cu-MOF和Cu-MOF@DOPO的合成路线如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic illustration of the synthesis of Cu-MOF and Cu-MOF@DOPO

1.3 EP复合材料的制备

按质量比将一定比例的EP与阻燃剂置于敞口容器中，于100 ℃下剧烈搅拌30 min，随后加入固化剂DDM(EP与DDM的质量比为4∶1)，充分混合后浇注至聚四氟乙烯模具内；将模具移入真空烘箱进行脱泡处理，脱泡完成后按照以下工艺进行固化：100 ℃下保温1 h，120 ℃下保温2 h，150 ℃下保温2 h. EP复合材料的详细配方见表1.

Table 1 Formulations of pure EP and EP composites

Sample	w(EP)(%)	w(DDM)(%)	w(TBPA-DOPO)(%)	w(Cu-MOF)(%)	w(Cu-MOF@DOPO)(%)
EP	79.4	20.6	0	0	0
EP/1MD	78.6	20.4	0	0	1
EP/2MD	77.8	20.2	0	0	2
EP/2TD	77.8	20.2	2	0	0
EP/2M	77.8	20.2	0	2	0

1.4 仪器与测试条件

EQUINOX55型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker公司，将样品研磨至粒径2 μm以下，采用KBr压片法进行制样，扫描范围为4000~400 cm^{-1}；Avance NEO 400MHz型核磁共振波谱仪

(^{1}H NMR，以DMSO-d_6为溶剂)，德国Bruker公司；ASAP 2460型电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)，美国Micromeritics公司，使用酸溶法处理样品；Vario EL cube型元素分析仪(EA)，德国Elementar公司；S-2360N型扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司，配置能量色散谱(EDS)功能，加速电压调节范围为3~10 kV；JEM2011型透射电子显微镜(TEM)，日本电子株式会社；DX-1000型X射线衍射仪(XRD，Cu $K\alpha$射线，λ=0.15406 nm)，丹东方圆仪器有限公司，将样品研磨至粒径5~10 μm，扫描范围为5°~60°，扫描速度为4°/min；K-Alpha型光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Scientific公司，铝靶($h\nu$=1486.6 eV)；AS-IC-VP2460型全自动气体吸附分析仪，美国Micromeritics公司，样品测试前在150 ℃下脱气6 h；7200型热重分析仪(TGA)，日本Hitachi公司，在氮气氛围下进行测试，测试温度范围为30~800 ℃，升温速率为10 ℃/min，样品质量控制在(10±1) mg；DSC 200 F3型差示扫描量热仪(DSC)，德国Netzsch公司，升温区间设定为30~00 ℃，升温速率为10 ℃/min，样品质量严格控制在(10±1) mg；JF-3型氧指数测试仪，南京江宁分析仪器有限公司，样品尺寸为100 mm×10 mm×10 mm，参照GB/T 2406-2009标准，每组测试重复5次，最终结果取平均值；CFZ-3型垂直燃烧测试仪，南京江宁分析仪器有限公司，样品尺寸为130 mm×13 mm×3 mm，参照GB/T 2408-2008标准；锥形量热仪，英国FTT公司，样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm，辐射功率为35 kW/m^2，参照ISO 5660-1标准，每组样品测试2次，若两次测试结果偏差超过10%，则重新进行测试；HR800型高分辨率拉曼光谱仪(Ar激光束，λ=532 nm)，法国HJY公司；CMT-5504型万能试验机，三思永恒科技(浙江)有限公司，参照GB/T 1040-2006标准，样品为1A哑铃型标准试样，拉伸速率为10 mm/min，每组测试重复5次，最终结果取平均值；E21.550型摆锤冲击试验仪，美国MTS公司，参照GB/T 1043-2008标准，试样为无缺口冲击标准样条，尺寸为80 mm×10 mm×4 mm，平行测试5次，最终结果取平均值.

2 结果与讨论

2.1 TBPA与TBPA-DOPO的表征

2.1.1 FTIR分析 图1为DOPO，TBPA及TBPA-DOPO的红外光谱图. 由图1可以看出，由于TBPA分子结构中同时含有C═N双键与苯环结构，受电子共轭效应影响，—COOH的伸缩振动吸收峰出现在1682 cm^{-1}处；1626 cm^{-1}处的吸收峰可归属于席夫碱结构中C═N键的特征吸收峰[20]. 对于DOPO，2438，1477及1236 cm^{-1}处的吸收峰分别对应P—H键、P—Ph键及P═O键的特征伸缩振动吸收. 当DOPO与TBPA发生反应生成TBPA-DOPO后，原有的C═N键与P—H键特征吸收峰均消失，同时在3381 cm^{-1}处出现仲胺结构中N—H键的伸缩振动吸收峰；此外，1477与1236 cm^{-1}处为P—Ph键与P═O键的特征吸收峰，表明DOPO成功加成于TBPA分子结构中.

2.1.2 ^{1}H NMR分析 图2为TBPA与TBPA-DOPO的核磁共振氢谱. 对于TBPA，δ 12.9处的信号峰归属于羧基(—COOH)中氢原子的特征峰；δ 8.1，8.0及7.4处的信号峰分别对应苯环上3种不同化学环

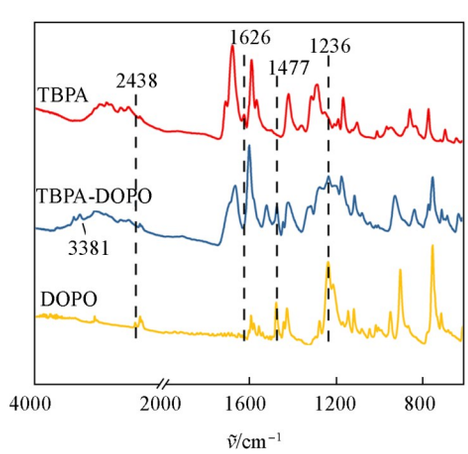


Fig. 1 FTIR spectra of TBPA, TBPA-DOPO and DOPO

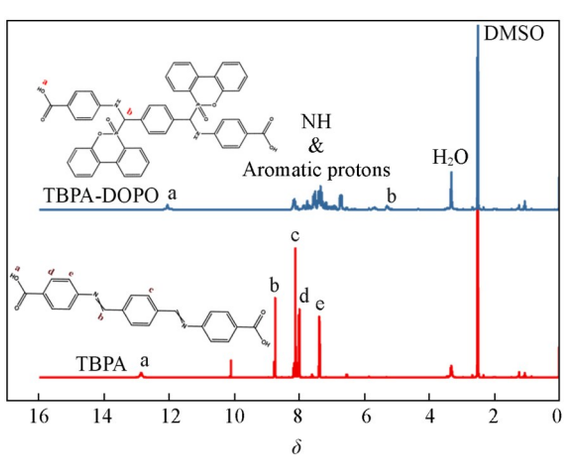


Fig. 2 ^{1}H NMR spectra of TBPA and TBPA-DOPO

境的氢原子的特征峰；δ 8.7处的信号峰为亚胺基团(—C═N—H)中H原子的特征共振峰. 对于TBPA-DOPO，羧基氢原子的特征峰出现在δ 12.1处，与TBPA样品中羧基氢的化学位移相比显著减小. 这一现象归因于C═N键与DOPO发生反应后，原有共轭体系被破坏，分子内屏蔽效应增强，导致羧基上氢的共振峰向高场方向移动[21]. δ 6.5~8.3区间内的多重共振信号为仲胺(—NH—)上H原子与芳香环H原子的特征峰重叠所致；δ 5.7与5.3处的信号峰则来源于与磷原子直接相连的次甲基上H原子[22]. FTIR与核磁共振氢谱的表征结果相互印证，证实了TBPA与TBPA-DOPO的成功合成.

2.2 Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO的表征

2.2.1 XRD分析 图3为Cu-MOF和Cu-MOF@DOPO的XRD谱图. Cu-MOF尖锐的衍射峰表明其具有良好的晶体规整性. 该XRD谱图与二维Cu-MOF标准谱图(CCDC No. 2010441[23])相似度较高，其中 2θ=7.6°，11.42°，15.3°，19.64°及24.5°处的衍射峰分别对应(001)，(0$\bar{1}$1)，(012)，(200)和(131)晶面. 上述结果初步证实已成功制备Cu-MOF. 而Cu-MOF@DOPO呈现较宽的衍射峰，说明在DOPO负载Cu-MOF表面后，Cu-MOF的晶体结构被破坏[24].

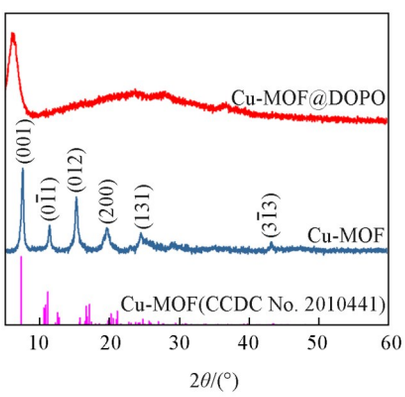


Fig. 3 XRD patterns of Cu-MOF and Cu-MOF@DOPO

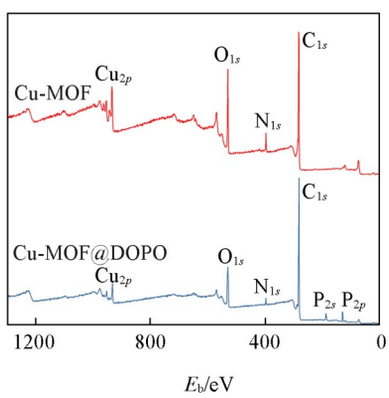


Fig. 4 XPS spectra of Cu-MOF and Cu-MOF@DOPO

2.2.2 XPS分析 图4为Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO的XPS谱图. Cu-MOF的XPS谱图中出现了Cu_{2p}，O_{1s}，N_{1s}及C_{1s}的特征峰，而Cu-MOF@DOPO的XPS谱图中新增了Cu-MOF所不具有的P_{2s}和P_{2p}的特征峰，表明DOPO已成功负载于Cu-MOF基体上.

2.2.3 氮气吸附-脱附分析 图5为Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO的氮气吸附-脱附等温线曲线及BJH孔径分布图. Cu-MOF的吸附-脱附等温线呈现H3型滞后环[图5(A)]，表明其孔结构为由片状颗粒堆积形成的狭缝孔；Cu-MOF@DOPO的孔径分布向低粒径区间偏移，峰值由Cu-MOF的42.19 nm降至15.72 nm[图5(B)]，这主要是由于DOPO负载在Cu-MOF表面上造成的.

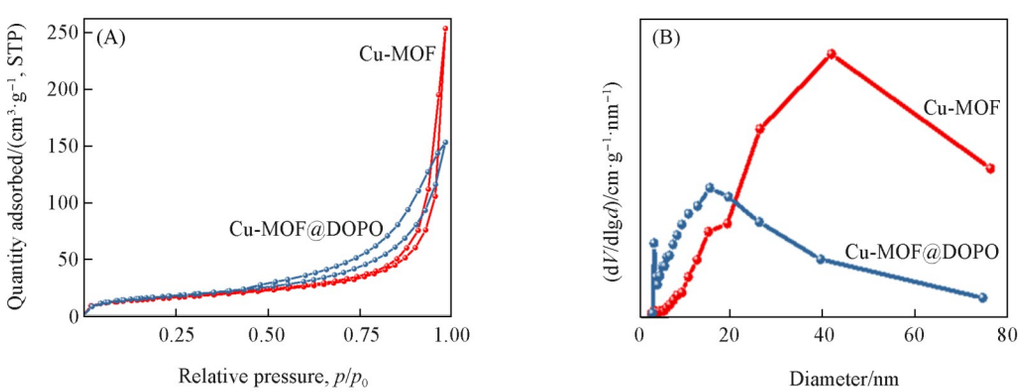


Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and the corresponding pore size distribution curves(B) of Cu-MOF and Cu-MOF@DOPO

2.2.4 形貌表征 图6为Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO的TEM图片. 可见, Cu-MOF具有光滑、不规则的片层微观结构, 尺寸约为100~200 nm; 经DOPO改性后, 材料表面微观形貌发生显著变化, 平滑的表面出现针状模糊有机相, 长度约为200~300 nm, 该结果进一步实证了Cu-MOF@DOPO的成功制备.

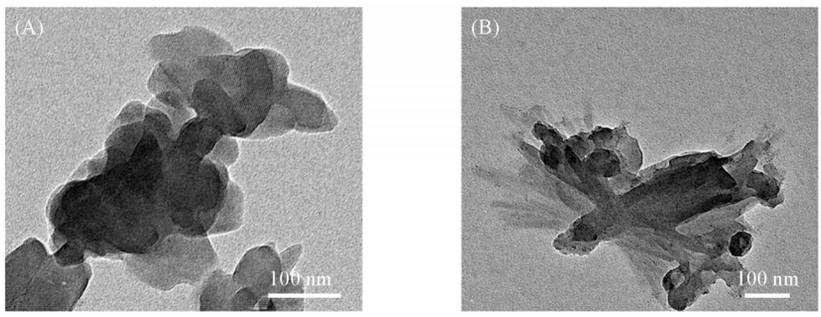


Fig. 6 TEM images of Cu-MOF(A) and Cu-MOF@DOPO(B)

2.2.5 热分解特性 图7为Cu-MOF和Cu-MOF@DOPO的TGA曲线. 可以看出, Cu-MOF的初始分解温度($T_{5\%}$, ℃)与最大分解温度(T_{max}, ℃)分别为283 ℃和354 ℃, 而Cu-MOF@DOPO的初始分解温度和最大分解温度分别升高至348 ℃与441 ℃, 热稳定性显著提升. 此外, 二者在800 ℃时的残炭量存在明显差异: Cu-MOF残炭量为50.2%, 而Cu-MOF@DOPO残炭量仅为30.9%. 这可能是由于DOPO的热分解产物均为小分子气体, 几乎不在凝聚相中残留, 并据此推算Cu-MOF@DOPO中DOPO的含量约为20%.

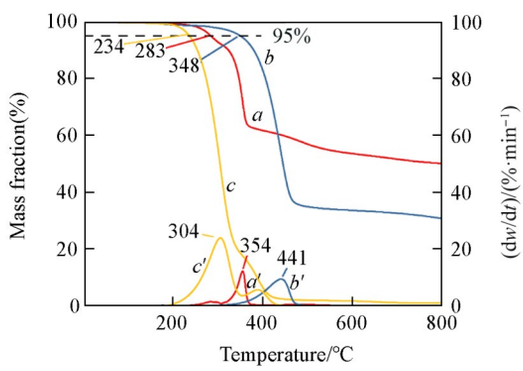


Fig. 7 TG(*a*—*c*) and DTG(*a′*—*c′*) curves of Cu-MOF(*a*, *a′*) Cu-MOF@DOPO(*b*, *b′*) and DOPO(*c*, *c′*)

2.3 EP/Cu-MOF@DOPO复合材料的性能

2.3.1 阻燃性能 采用极限氧指数测试(LOI)和垂直燃烧测试(UL-94)评价EP复合材料的阻燃性能. 纯EP的LOI值仅为23.2%, 表明其阻燃性能较差, 且在UL-94测试中未达到任何等级; 而添加不同含量的Cu-MOF@DOPO后的EP复合材料的阻燃性能显著提升. 当Cu-MOF@DOPO添加量(质量分数)为1%和2%时, EP复合材料EP/1MD和EP/2MD的LOI值分别提高至28.2%和29.6%, UL-94测试等级分别提高至V-1级和V-0级, 表明Cu-MOF@DOPO对EP具有优异的阻燃效果. 相比之下, 添加2%(质量分数)Cu-MOF的EP复合材料(EP/2M)的LOI仅为24%, UL-94测试无任何等级. 添加2%(质量分数)的TBPA-DOPO的EP复合材料(EP/2TD)的阻燃性能也比较好, LOI为29.0%, 在UL-94测试中也达到V-0级.

采用锥形量热测试(CCT)对EP及其复合材料的燃烧行为进行研究, 结果如图8及表2所示. 由图8(A)和(B)及表2可知, 纯EP的峰值热释放速率(pHRR, kW/m^2)为1648 kW/m^2, 总热释放量(THR, MJ/m^2)为142 MJ/m^2; 添加不同种类及含量的填料后, 复合材料的pHRR与THR均呈现不同程度下降. 其中, EP/2M复合材料的pHRR与THR和纯EP相比仅分别降低4.9%和4.6%; 而EP/2MD复合材料的pHRR与THR与纯EP相比分别降低14.2%和8.1%. 此外, 将添加了未配位的TBPA-DOPO的EP/2TD复合材料与EP/2MD复合材料进行了对比, 发现TBPA-DOPO对EP基体展现出更优异的阻燃效果, 添加2%的EP/2TD复合材料的pHRR和THR与纯EP相比分别降低了27.4%和13.4%. 这可能是因为DOPO作为一种有效的阻燃成分, 其在TBPA-DOPO中的含量比在Cu-MOF@DOPO中的含量更高, EP/2TD中的阻燃元素P, N等要比EP/2MD复合材料更多, 因此EP/2TD的pHRR比EP/2MD要低.

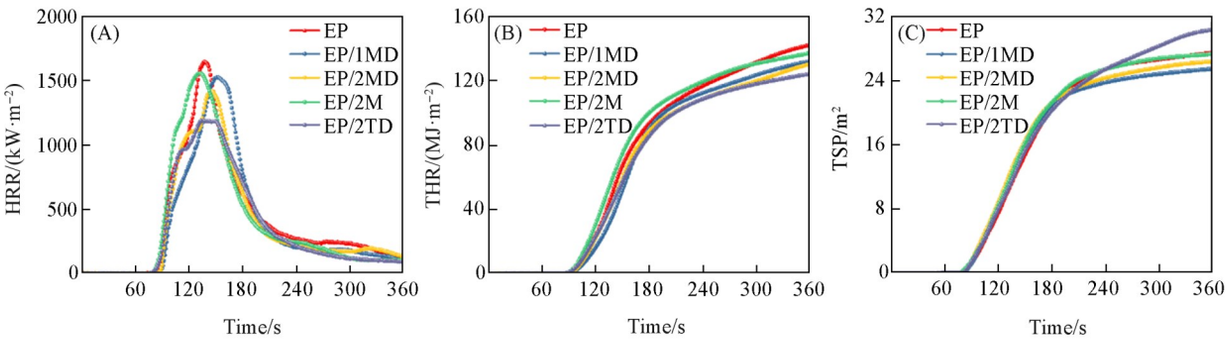


Fig. 8　HRR(A), THR(B) and TSP(C) curves of EP and its composites

Table 2　Data from cone calorimeter test of EP and its composites

Sample	TTI/s	pHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	TSP/m^2
EP	84	1648	142	27.4
EP/1MD	83	1527	132	26.4
EP/2MD	82	1424	131	25.5
EP/2M	74	1561	137	27.3
EP/2TD	70	1196	124	30.3

热释放仅是评价聚合物材料的火灾安全性的维度之一，烟气释放亦是评价材料的火灾安全性重要指标. 由图8(C)可见，与纯EP相比，添加1%和2%(质量分数)Cu-MOF@DOPO的EP复合材料(EP/1MD和EP/2MD)的总烟释放量(TSP，m^2)分别下降3.7%和7%；添加2%(质量分数)Cu-MOF的EP复合材料(EP/2M)的TSP仅降低0.3%. 然而，添加2%(质量分数)的TBPA-DOPO的EP复合材料(EP/2TD)的TSP反而增加至10%. 以上结果表明，TBPA-DOPO燃烧时会释放大量气态产物，降低了基体降解产物和氧气的浓度；而引入金属元素后，会在燃烧时促进EP基体形成致密的炭层，阻碍了可燃性气体和氧气的传播，同时MOF材料的多孔结构具有良好吸附能力，能够吸收燃烧时释放的毒气[25]. 虽然TBPA-DOPO的阻燃效果比Cu-MOF@DOPO更好，但会导致EP复合材料燃烧时烟气释放量增加.

2.3.2　*残炭分析*　图9示出纯EP及其复合材料燃烧后残炭的宏观形貌与SEM照片. 可以看出，纯EP

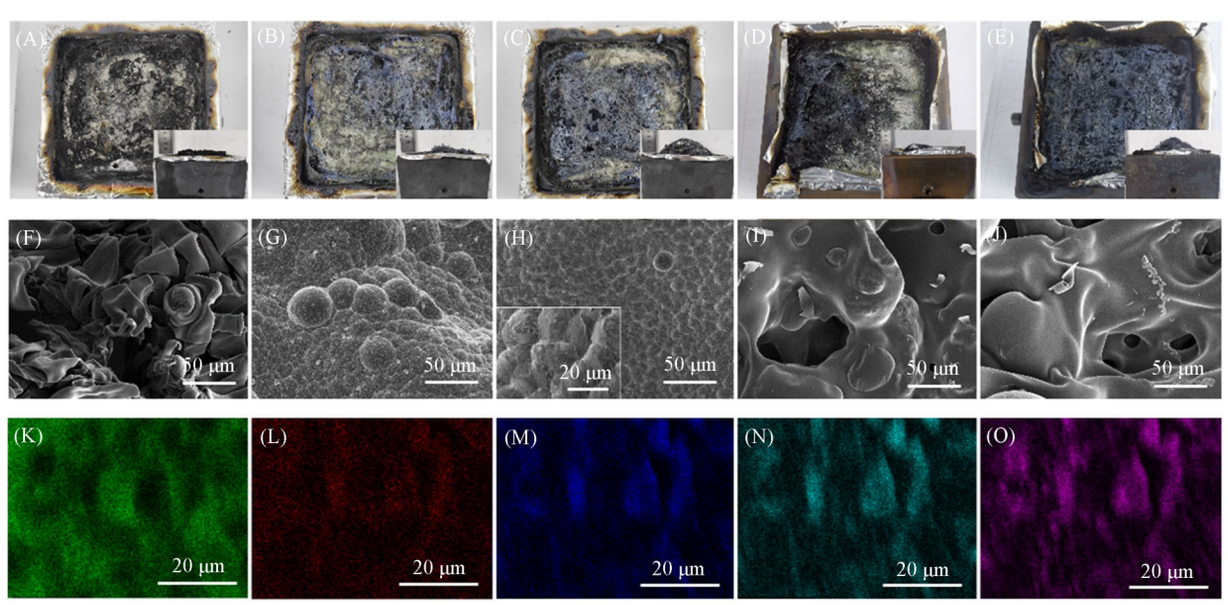


Fig. 9　Digital photos(A—E) and SEM images(F—J) of char residues of EP(A, F), EP/1MD(B, G), EP/2MD (C, H), EP/2M(D, I), EP/2TD(E, J), and EDS mapping images(K—O) of EP/2MD char residue

Inset of (H): magnified image. (K) C; (L) N; (M) O; (N) P; (O) Cu.

燃烧后残炭量少、膨胀高度低，残炭形貌皱缩且破碎；EP/2M复合材料的残炭形貌与纯EP类似，同样呈破碎状，SEM图像中可见明显孔洞；EP/2TD复合材料的残炭与EP及EP/2M相比更致密完整，但仍存在较多孔隙；添加Cu-MOF@DOPO后，残炭膨胀高度显著增加，表面连续性提升，微观形貌呈现鱼鳞状花纹，且该特征随添加量增加愈发明显．对EP/2MD复合材料的残炭进行EDS能谱分析，结果显示残炭中可检出Cu元素与P元素，且两者分布均匀．

拉曼光谱常被用于表征碳材料的石墨化程度，其中sp^2杂化特征的D峰（约1590 cm^{-1}）与无定形石墨特征的G峰（约1360 cm^{-1}）的强度比（I_D/I_G）可反映碳材料的石墨化程度，而残炭的石墨化程度直接与其结构强度与热稳定性相关[26]．图10示出EP及其复合材料残炭的拉曼光谱．纯EP残炭的I_D/I_G值为3.01；Cu-MOF添加质量分数为2%时，EP/2M复合材料残炭的I_D/I_G值降至2.97，降幅较小；TBPA-DOPO添加质量分数为2%的EP复合材料（EP/2TD）残炭的I_D/I_G值降至2.84；而Cu-MOF@DOPO添加质量分数为2%的复合材料（EP/2MD）残炭的I_D/I_G值进一步降低到2.81，表明其残炭的石墨化程度较高，残炭的稳定性也较好．

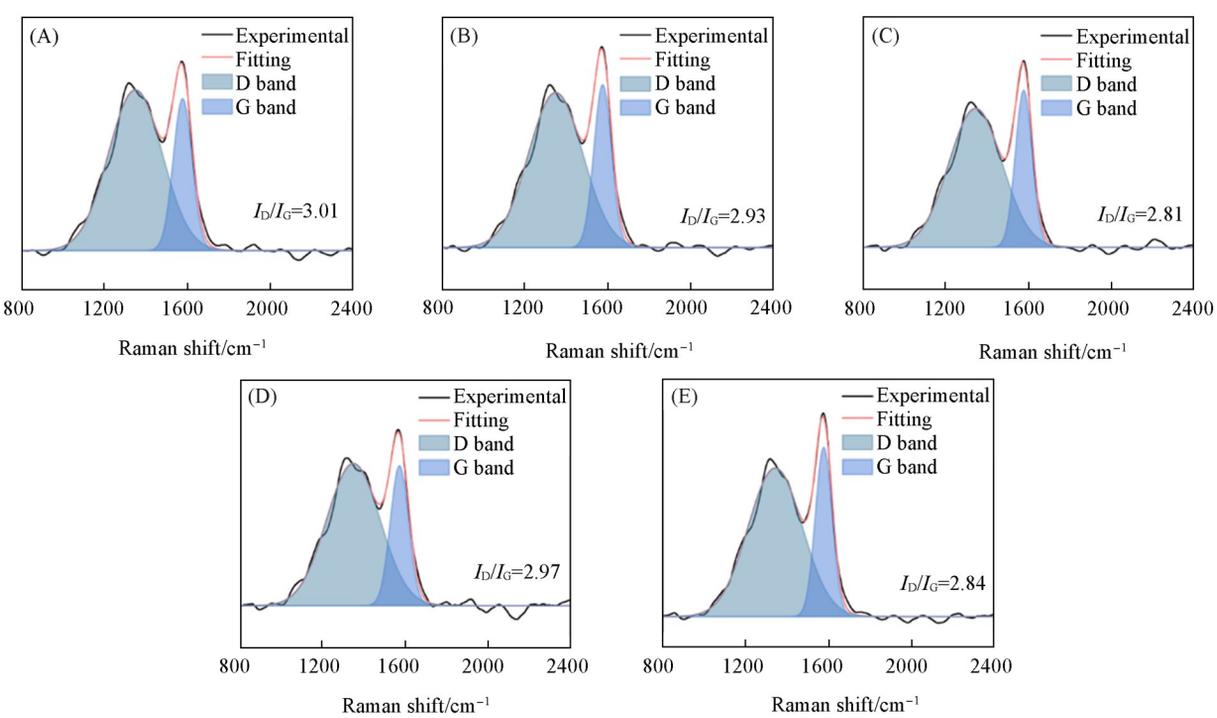


Fig. 10　Raman spectra of the char residues of EP(A), EP/1MD(B), EP/2MD(C), EP/2M(D) and EP/2TD(E) composites

为探究残炭的组成，对其进行了XRD分析，结果如图11所示．纯EP的残炭呈现出标准的无定形石墨的衍射特征，在2θ=24°处出现宽大的石墨（002）晶面衍射峰；添加Cu-MOF或Cu-MOF@DOPO的EP复合材料残炭中出现新的衍射峰．其中，EP/2M复合材料残炭的新增衍射峰主要归属于Cu，Cu_2O及CuO；EP/2MD复合材料残炭在此基础上又新增了$Cu_3(PO_4)_2$的特征衍射峰，而$Cu_3(PO_4)_2$的存在可能会增强炭层的强度与连续性[27]．综上可见，Cu-MOF@DOPO对EP基体的阻燃作用源于气相机理与凝聚相机理的协同作用．

2.3.3　热性能分析　图12为EP复合材料的DSC曲线及据此计算的玻璃化转变温度（T_g，℃）．结果表明，纯EP的T_g为151 ℃；添加有机阻燃剂TBPA-DOPO后，复合材料EP/2TD的T_g降至148 ℃；而添加含MOF组分的EP/1MD，EP/2MD及EP/2M复合材料的T_g均有所提升，分别升高至155，159和157 ℃．其原因在于，TBPA-DOPO作为有机小分子，其空间位阻效应会阻碍EP分子链交联，产生增塑作用；而Cu-MOF与Cu-MOF@DOPO因具有多孔结构，可在EP基体中充当物理交联点，受热时抑制分子链运

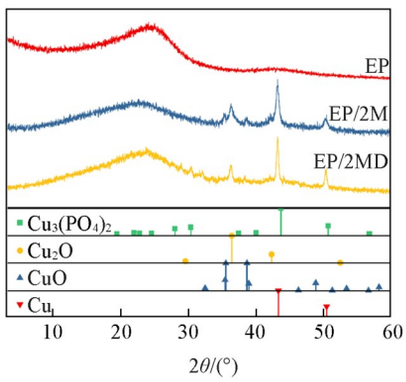


Fig. 11 XRD patterns of the char residues of EP, EP/2M, and EP/2MD composites

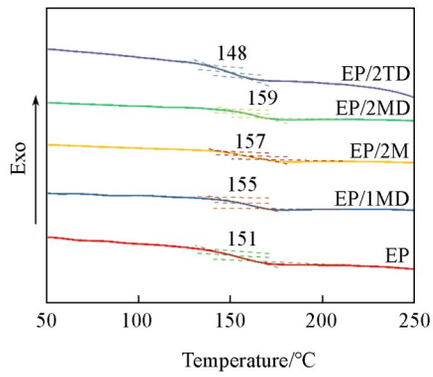


Fig. 12 DSC curves of EP, EP/1MD, EP/2MD, EP/2M and EP/2TD composites

动，进而提升 T_g. 此外，Cu-MOF@DOPO 对 T_g 的提升效果优于 Cu-MOF，表明 DOPO 改性可增强 Cu-MOF 与 EP 基体的界面相互作用及相容性，进一步抑制分子链运动.

EP 及其复合材料的 TGA 和 DTG 曲线及相关数据如图 13 及表 3 所示. 结果表明，所有 EP 复合材料均只有一个热失重阶段. 纯 EP 的 $T_{5\%}$ 为 370 ℃，T_{max} 为 382 ℃，残炭质量分数为 15.1%；添加填料后，所有复合材料的 $T_{5\%}$ 均有所下降，但残炭量有不同程度提升. 对于 Cu-MOF@DOPO 改性 EP 复合材料，随着 Cu-MOF@DOPO 添加量的增大，$T_{5\%}$ 有所降低；而在相同添加量(2%，质量分数)下，EP/2M 与 EP/2MD 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 相近，而 EP/2TD 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 均低于 EP/2MD，表明含 MOF 结构的 Cu-MOF 及 Cu-MOF@DOPO 改性复合材料的热稳定性优于 TBPA-DOPO 改性复合材料. 关于残炭量，EP/2MD 复合材料的残炭量最高，达 18.8%，与纯 EP 相比提高 25%，且优于 EP/2M 与 EP/2TD 复合材料，表明 Cu-MOF@DOPO 在 EP 基体热解过程中成炭作用要优于 Cu-MOF 和 TBPA-DOPO.

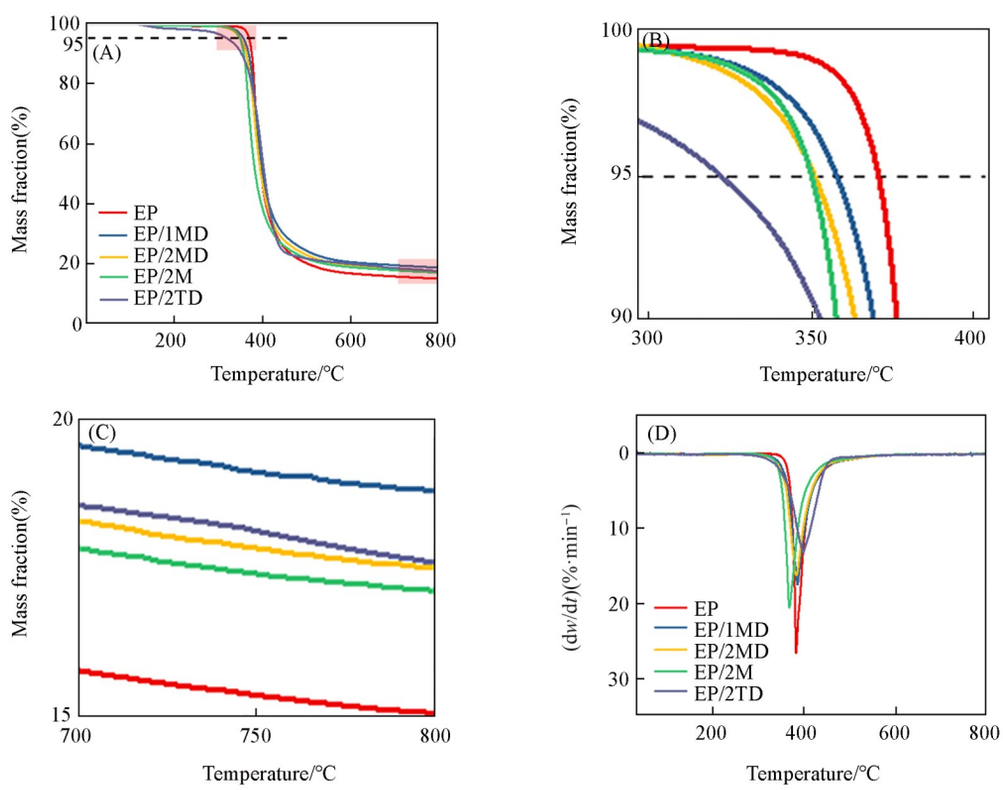


Fig. 13 TGA(A) and the corresponding enlarged parts(insets)(B, C), and DTG curves(D) of EP, EP/1MD, EP/2MD, EP/2M and EP/2TD

Table 3　Thermal decomposition data of EP and its composites

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Char yield/(%, mass fraction)
EP	370	382	15.1
EP/1MD	357	384	17.5
EP/2MD	350	384	18.8
EP/2M	350	367	17.2
EP/2TD	322	385	17.6

2.3.4　*力学性能分析*　图14示出了EP及其复合材料的拉伸强度与冲击强度测试结果. 纯EP的拉伸强度与冲击强度分别为61 MPa和13.4 kJ/m^2; 随着Cu-MOF@DOPO添加量的增加, EP复合材料的拉伸强度与冲击强度虽有下降, 但仍维持在较高水平, 其中EP/1MD的拉伸强度与冲击强度分别降至51.4 MPa和12.8 kJ/m^2, EP/2MD则分别降至46.8 MPa和12.3 kJ/m^2. 相比之下, 添加未改性Cu-MOF的EP复合材料力学性能下降更加显著, 拉伸强度与冲击强度分别降至36.8 MPa和8.9 kJ/m^2; 而添加TBPA-DOPO的EP复合材料EP/2TD的力学性能亦不及EP/2MD.

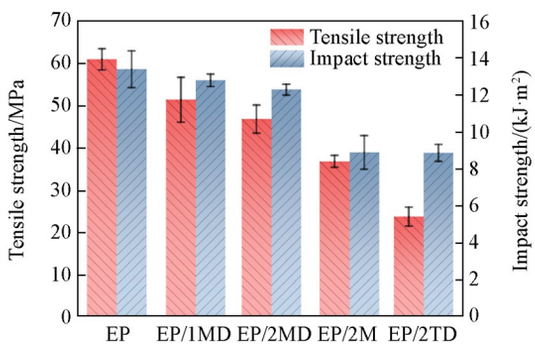


Fig. 14　Tensile and impact strength of EP, EP/1MD, EP/2MD, EP/2M and EP/2TD

为进一步明确填料对EP复合材料力学性能的影响机制, 对其拉伸断面进行SEM表征, 结果如图15所示. 纯EP拉伸断面平整, 呈现出典型的脆性断裂特征. EP/2TD复合材料的断面存在明显颗粒团聚形貌, 表明TBPA-DOPO在EP基体中分散性不佳. EP/2M复合材料的断面出现褶皱和裂纹, 而力学性能比EP/2TD要高, 说明Cu-MOF与EP基体的相容性比TBPA-DOPO好; 而EP/2MD复合材料的断面褶皱增多, 裂纹呈无规则分布, 表明Cu-MOF与DOPO加成后与EP基体的结合更加紧密, 这可能是因为Cu-MOF@DOPO的有机部分增强了其与EP基体的相容性[28].

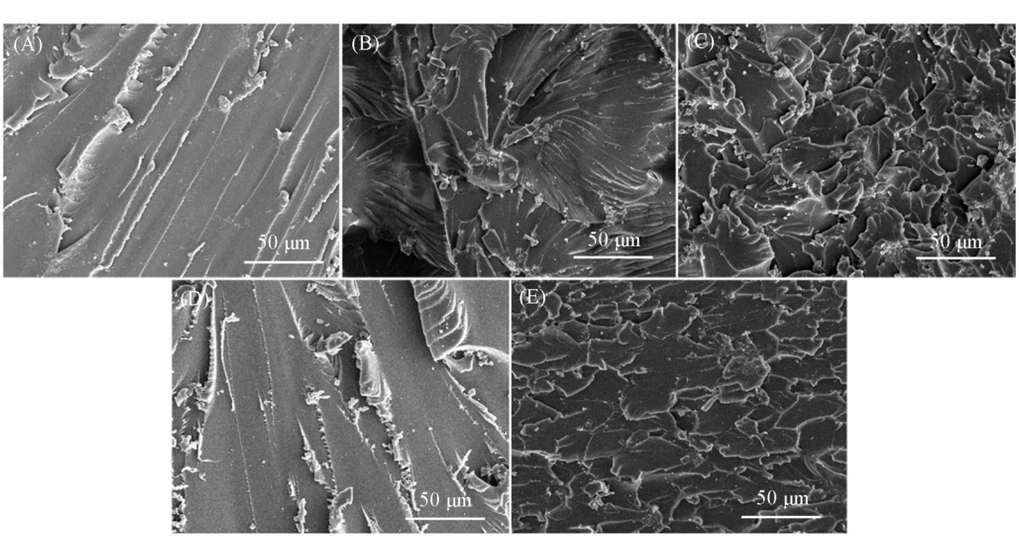


Fig. 15　SEM images of fractured surfaces of EP(A), EP/1MD(B), EP/2MD(C), EP/2TD(D) and EP/2M(E)

3　结　　论

采用超声辅助法与水热合成法制备了Cu-MOF, 再利用DOPO进行阻燃改性制备阻燃的Cu-MOF@DOPO, 并探讨了其在EP中的阻燃作用. 研究发现, 添加质量分数为2%的Cu-MOF@DOPO

的EP复合材料(EP/2MD)的LOI值为29.6%，在UL-94测试中达到V-0级；与纯EP相比，其峰值热释放速率和总热释放量分别降低14.2%和8.1%，同时其总烟释放量也有所下降．EP/2MD的T_g由纯EP的151 ℃提高至159 ℃．另外，EP/2MD的拉伸强度和冲击强度与纯EP相比有所降低．

参 考 文 献

[1] Shree M. K., Pradeep J. S. E., Ananda K. S., Umapathy M. J., *Prog. Org. Coat.*, **2012**, *74*(1), 19—24
[2] Li S. T., Li M. R., *iEnergy*, **2024**, *3*(2), 82—95
[3] Ou B. L., Wang Y. W., Lu Y., *Polym-Plast. Tech. Mat.*, **2021**, *60*(6), 601—625
[4] Rahman M. M., Akhtarul I. M., *Polym. Bull.*, **2022**, *79*(3), 1949—1975
[5] Xu Q., Jin C., Griffin G., Jiang Y., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2014**, *115*(2), 1651—1660
[6] Fang F., Ran S. Y., Fang Z. P., Song P. A., Wang H., *Compos. Part B-Eng.*, **2019**, *165*, 406—416
[7] Bordiga S., Bonino F., Lillerud K. P., Lamberti C., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*(12), 4885
[8] Zeng Q. B., Wang Z., Guo Q. N., Song W., Zhao X. C., Yang Y. Q., Zhou X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(2), 305—312
[9] Fan Y. W., Wang Y., Wang H. J., Chen Y. Z., Li Z. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1141—1150
[10] Sun B. L., Hou C. A., Zhao X. N., Wang C. J., Wang D. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(4), 771—780
[11] Ning Y., Zhao B., Min W. P., Li C. L., Liu P. X., Jia Y., Li X. Y., Zhang Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(3), 601—610
[12] Panapitiya N. P., Wijenayake S. N., Huang Y., Bushdiecker D., Nguyen D., Ratanawanate C., Kalaw G. J., Gilpin C. J., Musselman I. H., Balkus K. J., Ferraris J. P., *Polymer*, **2014**, *55*(8), 2028—2034
[13] Xu B. L., Xu W. Z., Wang G. S., Liu L. C., Xu J., *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, *29*(6), 1733—1743
[14] Sai T., Ran S. Y., Guo Z. H., Yan H. Q., Zhang Y., Song P. A., Zhang T., Wang H., Fang Z. P., *Compos. Part B-Eng.*, **2020**, *197*, 108064
[15] Zheng Y., Lu Y. S., Zhou K. Q., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, *138*(2), 905—914
[16] Zhang F., Li X. T., Yang L. Q., Zhang Y. N., Zhang M. J., *Polym. Advan. Technol.*, **2021**, *32*(8), 3266—3277
[17] Wang H. N., Li X. Q., Su F. F., Xie J. L., Xin Y. Y., Zhang W. R., Liu C., Yao D. D., Zheng Y. P., *ACS Omega*, **2022**, *7*(25), 21664—21674
[18] Cai L. Y., Xin F., Zhai C. C., Chen Y., Xu B., Li X. M., *RSC Adv.*, **2021**, *11*(12), 6781—6790
[19] Aryanejad S., Bagherzade G., Farrokhi A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**, *81*, 37—42
[20] Hou Y. B., Liu L. X., Qiu S. L., Zhou X., Gui Z., Hu Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(9), 8274—8286
[21] Martin B., Philippe B., Ernö P., *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **2009**, 161—243
[22] Hajibeygi M., Habibnejad N., Shabanian M., Khonakdar H. A., *Polym. Int.*, **2021**, *70*(3), 317—330
[23] Liu C. X., Cui J., Wang Y. F., Zhang M. J., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*(12), 4124—4128
[24] Zhang G., Dong Y. L., Yao M., Cui Y. M., Meng W. H., Wang S. S., Qu H. Q., Xu J. Z., *React. Funct. Polym.*, **2023**, *191*, 105670
[25] He T. X., Guo J. H., Qi C. X., Feng R., Yang B. P., Zhou Y. P., Tian L., Cui J. F., *J. Polym. Res.*, **2022**, *29*(1), 27
[26] Cai W., Feng X. M., Wang B. B., Hu W. Z., Yuan B. H., Hong N. N., Hu Y., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *316*, 514—524
[27] Costes L., Laoutid F., Dumazert L., Lopez-cuesta J. M., Brohez S., Delvosalle C., Dubois P., *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, *119*, 217—227
[28] Unnikrishnan V., Zabihi O., Li Q. X., Ahmadi M., Yadav R., Kalali E. N., Tanwar K., Kiziltas, A., Blanchard, P., Wang D. Y., Naebe M., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, *4*(12), 13027—13040

(Ed.: W, K, M)