

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

聚乙二醇基本征阻燃相变材料的制备及性能研究

辛坤龙¹, 魏翰泽¹, 吕胡人², 翟晓强¹(¹上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200240; ²上海核工程研究设计院股份有限公司, 上海 200233)

摘要: 以聚乙二醇 (PEG)、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 为原料, 通过改变接枝位置成功合成两种磷系阻燃相变材料 (DPEG1 和 DPEG2), 又在 DPEG1 基础上引入苯胺, 合成一种磷-氮系阻燃相变材料 (DAPEG), 采用红外光谱和核磁共振对材料结构进行表征, 并通过差示扫描、热重分析等表征手段对不同材料的相变性能、热稳定性与阻燃性能进行了横向对比。结果表明阻燃基团的接入促进材料形成连续炭层, 提高材料的阻燃性能。DAPEG 表现最优: 相变焓为 73.21 J/g, 最大热解温度由 398.35 °C 提升至 406.08 °C, 最大热解速率由 5.79 %/°C 下降至 3.17 %/°C, 700 °C 时残炭率由 0.51% 提升至 6.03%, 炭层 A_p/A_c 由 3.70 降低至 3.01, 峰值热释放速率由 730.8 w/g 降至 593.2 w/g, 下降了 18.8%。

关键词: 聚乙二醇; 阻燃; DOPO; 热稳定性; 磷氮协同

中图分类号: TK116

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Preparation and performance study of polyethylene glycol-based flame-retardant phase change materials

XIN Kunlong¹, WEI Hanze¹, LYU Huren², ZHAI Xiaoqiang¹

(¹Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; ²Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

Abstract: Two phosphorus-based flame-retardant phase change materials (DPEG1 and DPEG2) were successfully synthesized using polyethylene glycol (PEG) and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) as raw materials, with the grafting position varied. Based on DPEG1, aniline was grafted to synthesize a phosphorus-nitrogen flame-retardant phase change material (DAPEG). The material structure was characterized by Fourier transform infrared

Keywords: polyethylene glycol; flame retardant; DOPO; thermal stability; phosphorus-nitrogen synergism

spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the phase transition performance, thermal stability, and flame retardancy of the different materials were compared using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and other

characterization techniques. The results indicate that the grafting of flame-retardant groups promotes the formation of a continuous carbon layer in the material, thereby enhancing its flame-retardant properties. DAPEG exhibits the best performance: its phase transition enthalpy is 73.21 J/g, the maximum pyrolysis

收稿日期: 2026-05-21 修回日期: 2026-06-28

通信作者: 翟晓强 (1972—), 男, 博士, 教授, xqzhai@sjtu.edu.cn

第一作者: 辛坤龙 (2002—), 男, 硕士研究生, xkl124020910273@sjtu.edu.cn

基金项目: 上海市科学技术委员会探索者计划项目 (25TS1402900)

引用本文: 辛坤龙, 魏翰泽, 吕胡人, 翟晓强. 聚乙二醇基本征阻燃相变材料的制备及性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-11

Citation: XIN Kunlong, WEI Hanze, LYU Huren, ZHAI Xiaoqiang. Preparation and performance study of polyethylene glycol-based flame-retardant phase change materials[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-11

temperature increased from 398.35 °C to 406.08 °C, the maximum pyrolysis rate decreased from 5.79 %/°C to 3.17 %/°C, the residual carbon content at 700 °C increased from 0.51% to 6.03%, the A_D/A_C of the carbon layer decreased from 3.70 to 3.01, and the peak heat release rate decreased from 730.8 w/g to 593.2 w/g, representing an 18.8% reduction.

引 言

随着可再生能源渗透率的进一步提高,发展高效清洁的能量储存与利用技术是实现低碳和可持续经济发展的一项重要任务^[1]。相变储热技术具有高储热密度、结构体积紧凑等优点,被广泛应用于太阳能利用、工业余热利用、建筑节能与电池热管理等领域^[2-4]。

相变材料主要分为有机相变材料 and 无机相变材料,其中无机相变材料存在明显的过冷及相分离现象,导致其应用受到严重限制,而有机相变材料由于其相变温度广泛且可调节、过冷度低和无相分离等优点被广泛应用。然而,部分有机相变材料具有易燃性,在建筑、汽车等领域中应用时存在隐患,需要采取一定的策略提高其阻燃性能^[5-9]。

将阻燃剂与相变材料混合是一种简单的提升有机相变材料阻燃性能的方法,也是目前最常用的方法。Li 等^[10]将聚磷酸铵(APP)和成炭剂(CFA)以质量比 4:1 配置成阻燃剂与石蜡共混,当阻燃剂的添加量达到 30wt% 时,极限氧指数(LOI)显著提高,达到 32.8%。然而,物理掺混法为了达到理想的阻燃效果,往往需要加入大量阻燃剂,这会导致相变材料储热性能的严重下降。Zheng 等^[11]发现,将聚磷酸铵(APP)作为阻燃剂加入到石蜡中能有效提升其阻燃性能,当 APP 含量由 21% 提升至 24%,峰值热释放速率(pHRR)由 299.6 kW/m² 降至 135.6 kW/m²,但相变潜热由 73.6 J/g 降至 38.0 J/g。此外,在相变材料长期熔化-凝固循环过程中,阻燃剂会发生沉降并与相变材料分离,造成阻燃性能的快速衰减,不利于长期使用^[12]。

相比之下,采用化学接枝法制备的阻燃相变材料由于高循环阻燃稳定性逐渐受到关注。化学接枝法通过化学键将阻燃结构固定于相变材料分子链上,高温情况下阻燃结构会热解释放阻燃成分,于原位协同催化成炭与捕获自由基,以极低添加量

获得高效阻燃效果。这种分子层面上的改性使阻燃性能成为相变材料的本征能力,不会因长期相变循环而发生衰减^[13-15]。Li 等^[16]将糠醛和亚磷酸二乙酯(DEP)接枝到十八胺(ODA)上,合成了本征阻燃相变材料(FOAD),残炭率提高了 14%,点燃后 20 s 内表现出自熄行为。Chen 等^[17]用十六醇与三氯氧磷反应生成磷改性十六醇,其残炭率提高了 9.3%,且峰值热释放速率(pHRR)降低了 12.2%。

聚乙二醇是一种具有高潜热、环境友好的有机相变材料,并且,聚乙二醇两端羟基容易与其他官能团发生化学反应,从而实现材料改性^[13,18-19]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种常用的有机磷阻燃剂,其结构中的 P-H 键具有高度化学反应活性,容易与烯烃类(C=C)、醛类和酮类(C=O)、席夫碱类(C=N)、羟基类(—OH)及氨基类(—NH—)化合物发生反应,对材料进行阻燃改性^[20-21]。Li 等^[22]通过 DOPO、对氨基苯甲酸和香草醛反应合成磷氮型复合阻燃剂 VPAA-DOPO,将其掺入到 EP 中,显示出更好的成炭效果。Liu 等^[23]通过 DOPO、对氨基苯腈和 4-氰基苯甲醛合成一种双氰基复合阻燃剂 COPBN,将其与氢氧化镁和聚酰胺 6(PA6)共混,获得的复合材料阻燃等级可达 UL-94V-0 级。已有的 DOPO 改性体系中,往往利用 DOPO 的高反应活性合成阻燃性能更优异的复合阻燃剂,同时现有化学接枝的研究都只讨论单一接枝方式,并未对不同接枝方式进行对比。本文以聚乙二醇(PEG2000)为相变基材,以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为枝接阻燃材料,通过调整 DOPO 接枝位置,制备出两种磷系阻燃相变材料(DPEG1 和 DPEG2),又在 DPEG1 基础上引入苯胺,制备出一种磷氮协同阻燃相变材料,并对不同材料的相变性能、热稳定性与阻燃性能进行测试分析。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO, ≥97%),无水乙醇(EtOH, 分析纯),二甲亚砜(DMSO, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;N'-N'-二乙基碳二亚胺(DCC),北京伊诺凯科技有限公司;三乙胺(Et₃N, 分析纯),四氯化碳(CCl₄, 分析纯),二氯甲烷(DCM, 分析纯),聚乙二醇 2000

(PEG2000, 分析纯), 三氟乙酸(TFA, 99%), 上海泰坦科技股份有限公司; 苯胺(分析纯), 格拉特(上

海)科技有限公司; 聚乙二醇、DOPO 及苯胺的化学结构见图1。

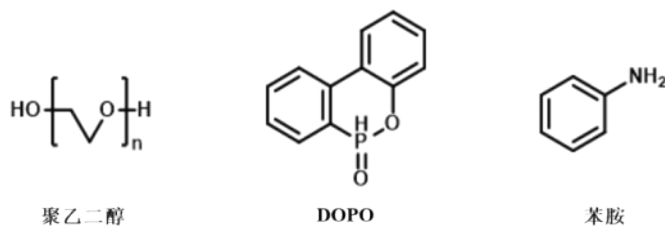


图1 聚乙二醇、DOPO 及苯胺的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of Polyethylene Glycol, DOPO, and Aniline.

1.2 本征阻燃相变材料的制备

1.2.1 末端碳原子上接枝 DOPO 的聚乙二醇基材料 (DPEG1) 的制备 DPEG1 的合成路线如图2所示。首先, 将2 g PEG(1 mmol)溶于10 ml 无水 DMSO, 加入 50 μL TFA, 搅拌均匀, 混合溶液移入带有磁力搅拌的 50 ml 三颈烧瓶中, 以 150 r/min 持续搅拌。随后, 将 2.1 g DCC 溶于 10 ml 无水 DMSO 中, 10 $^{\circ}\text{C}$ 以下缓慢滴入三颈烧瓶, 继续搅拌保持反应 12 小时。将反应液倒入 50 mL 无水 DCM, 过滤, 将滤液浓缩后倒入 50 ml 冷乙醇中, 过滤收集沉淀产物, 用冷乙醇

洗涤 3 次, 干燥, 获得醛基化聚乙二醇(OHC-PEG-CHO), 产率 83.3%。

将上一步获得的 OHC-PEG-CHO 溶解于 20 ml 无水 DCM 中, 加入 0.54 g DOPO(2.5 mmol), 混合溶液移入带有磁力搅拌和冷凝回流的 50 ml 三颈烧瓶中。随后将三颈烧瓶置于水浴锅中, 升温至 35 $^{\circ}\text{C}$, 持续搅拌 48 h。将反应液浓缩后倒入 50 ml 冷乙醇, 过滤收集沉淀产物, 用冷乙醇洗涤 3 次, 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥过夜, 得到浅黄色固体产物, 命名为 DPEG1, 产率 80.3%, $M_n=2366$, $M_w/M_n=1.167$ 。

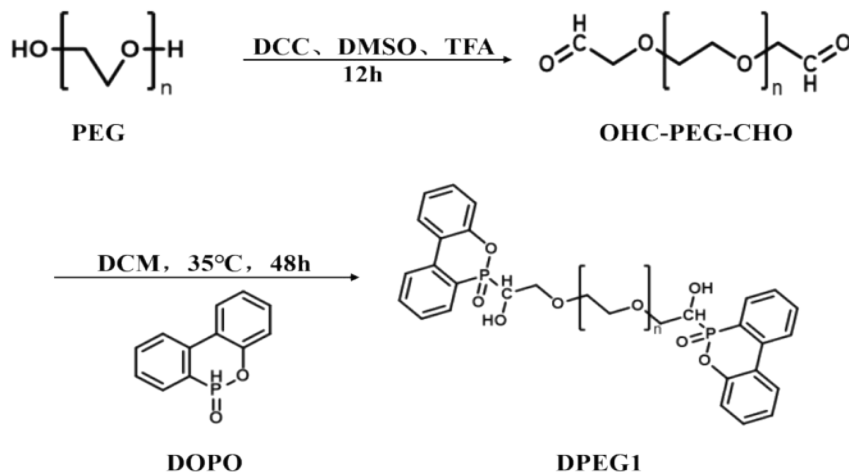


图2 DPEG1 的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of DPEG1.

1.2.2 末端羟基上接枝 DOPO 的聚乙二醇基材料 (DPEG2) 的制备 DPEG2 由一锅法制得, 合成路线如图3所示。首先将 2 g PEG(1 mmol)、0.54 g DOPO(2.5 mmol)、0.304 g Et_3N (3 mmol) 溶解于 20 ml 无水 DCM 中, 混合溶液移入带有磁力搅拌的 50 ml 三颈烧瓶中。然后将 0.461 g CCl_4 (3 mmol) 溶解于 5 ml 无水 DCM 中, 缓慢滴加到三颈烧瓶内, 过程中三颈烧瓶保持冰水浴。滴加完成后使其自然升至室温,

持续搅拌 48 h。最后将反应液浓缩后倒入 50 ml 冷乙醇, 过滤收集沉淀产物, 用冷乙醇洗涤 3 次, 90 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥过夜, 冷却后得到白色固体产物, 命名为 DPEG2, 产率 84.6%, $M_n=2342$, $M_w/M_n=1.185$ 。

值得注意的是, DPEG2 虽然是由“一锅法”进行, 但并不是 PEG 中羟基与 DOPO 中 P-H 直接反应。事实上, DOPO 的 P-H 先在 Et_3N 的催化下与 CCl_4 发生 Atherton-Todd 反应, 生成含 P-Cl 的 DOPO

衍生物,P-Cl再与羟基反应生成DPEG2。

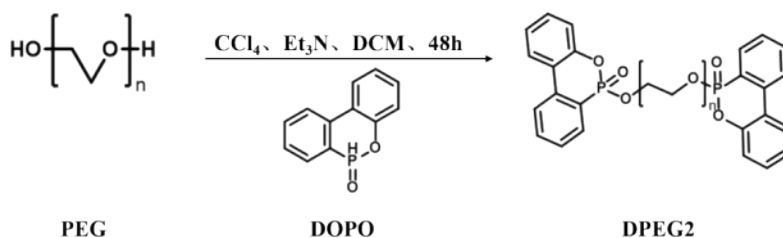


图3 DPEG2的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of DPEG2.

1.2.3 末端碳原子上接枝 DOPO 和苯胺的聚乙二醇基材料(DAPEG)的制备 DAPEG的合成路线如图4所示。首先,将2 g PEG(1 mmol)溶于10 ml无水DMSO,加入50 μ L TFA,搅拌均匀,混合溶液移入带有磁力搅拌的50 ml三颈烧瓶中,150 r/min持续搅拌。随后,将2.1 g DCC溶于10 ml无水DMSO中,10 $^{\circ}$ C以下缓慢滴入三颈烧瓶,继续搅拌保持反应12小时。将反应液倒入50 ml无水DCM,过滤,将滤液浓缩后倒入50 ml冷乙醇中,过滤收集沉淀产物,用冷乙醇洗涤3次,干燥,获得OHC-PEG-CHO,产率83.3%。

将上一步获得的OHC-PEG-CHO溶解于20 ml乙醇中,加入0.233 g苯胺(2.5 mmol),混合溶液移入

带有磁力搅拌和冷凝回流的50 ml三颈烧瓶中。随后将三颈烧瓶置于油浴锅中,升温至50 $^{\circ}$ C,150 r/min持续搅拌6 h。将反应液浓缩后倒入50 ml冷乙醇,过滤收集沉淀产物,用冷乙醇洗涤3次,干燥,得到浅黄色固体产物,命名为APEG,产率80.9%。

将上一步获得的APEG溶解于20 ml乙醇中,加入0.54 g DOPO(2.5 mmol),混合溶液移入带有磁力搅拌和冷凝回流的50 ml三颈烧瓶中。随后将三颈烧瓶置于油浴锅中,升温至80 $^{\circ}$ C,150 r/min持续搅拌12 h。将反应液浓缩后倒入50 ml冷乙醇,过滤收集沉淀产物,用冷乙醇洗涤3次,80 $^{\circ}$ C真空干燥过夜,得到浅黄色固体产物,命名为DAPEG,产率84.1%, $M_n=2525$, $M_w/M_n=1.245$ 。

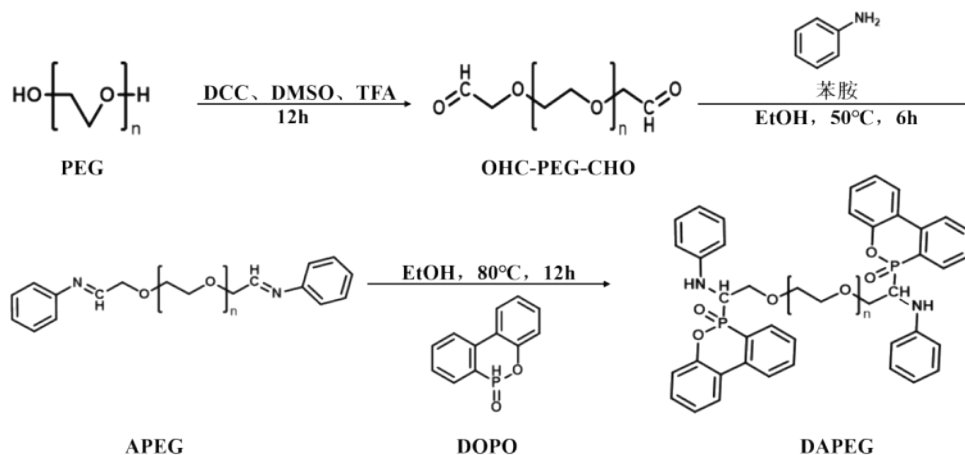


图4 DAPEG的合成路线

Fig. 4 Synthesis route of DAPEG.

1.3 表征与测试

傅里叶红外变换光谱(FTIR)测试:采用美国Thermo公司的iN10 MX型显微成像红外光谱仪对样品进行测试,波数范围为500~4000 cm^{-1} 。核磁共振波谱(NMR)测试:采用德国布鲁克公司的Avance III型400MHz核磁共振波谱仪对样品进行测试,测试包括核磁共振氢谱(^1H NMR)和核磁共振磷

谱(^{31}P NMR),氘代二氯甲烷(CD_2Cl_2)或氘代氯仿(CDCl_3)作为溶解试剂,四甲基硅烷(TMS)为标准物。凝胶渗透色谱(GPC)测试:采用日本东曹公司的EcoSEC HLC-8320GPC型常温凝胶渗透色谱仪对样品进行测试。X射线衍射(XRD)测试:采用德国布鲁克公司的D8 ADVANCE Da Vinci型多功能X射线衍射仪对样品进行测试。微型量热测试

(MCC):采用美国 DEATAK 公司的 MCC-3 型微量热仪对样品进行测试,样品质量 2~5 mg,体积比为 4:1 氮气/氧气混合气体吹扫,气体流速 100 cc/min,升温速率 1 °C/s,测试温度范围 100~700 °C。差式扫描量热(DSC)测试:采用美国 TA 仪器公司的 DSC 2500 型差示扫描量热仪对样品进行测试,样品质量 5~10 mg,测试温度区间选择为 10~70 °C,升温速率为 10 °C/min,测试在氮气条件下进行,气流速率为 20 mL/min。热重分析(TGA)测试:采用美国 TA 仪器公司的 TGA5500 型热重分析仪对样品进行测试,样品质量 5~10 mg,测试温度范围为 30~900 °C,升温速率选为 10 °C/min,测试在氮气条件下进行,气流速率为 20 mL/min。SEM-EDS-拉曼光谱测试:采用捷克 TESCAN 公司的 RISE-MAGNA 型拉曼图像-扫描电子显微镜联用仪对样品残炭微观形貌、元素分布及炭层石墨化程度进行测试,样品喷金处理 5 s,电子加速电压 5 kV,拉曼激发光源 532 nm,测试范围 500~2500 cm^{-1} 。

2 实验结果与讨论

2.1 化学结构表征

图 1 为 PEG、DOPO、OHC-PEG-CHO、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 FTIR 谱图。与 PEG 相比,观察到 OHC-PEG-CHO 在 1715 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,这是由 C=O 伸缩振动引起的,证明羟基被成功氧化。DPEG1、DPEG2 与 DAPEG 均观察到在 755 cm^{-1} 处的吸收峰,该峰在 DOPO 中也存在,对应于 P-O-Ph 的振动,这表明 DOPO 的成功引入。

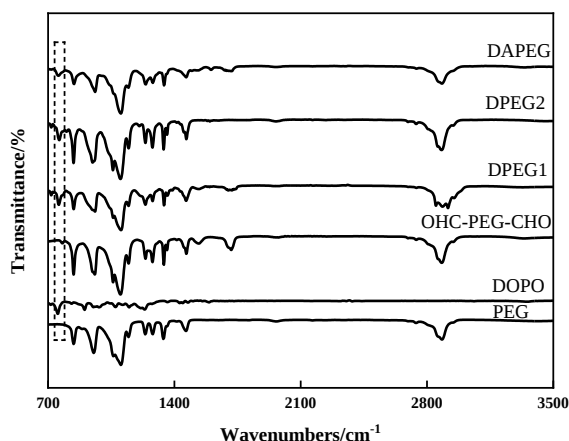
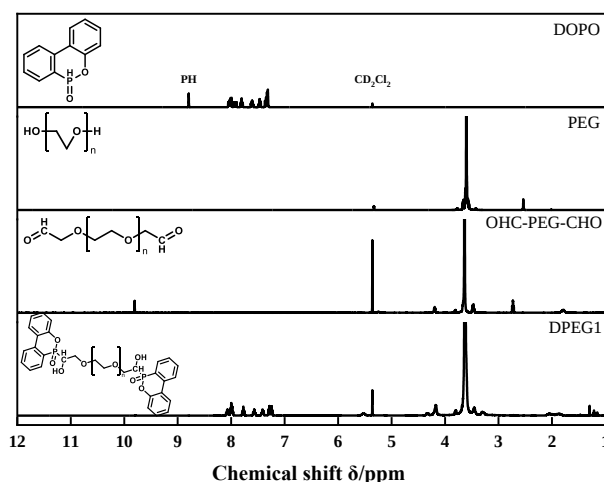


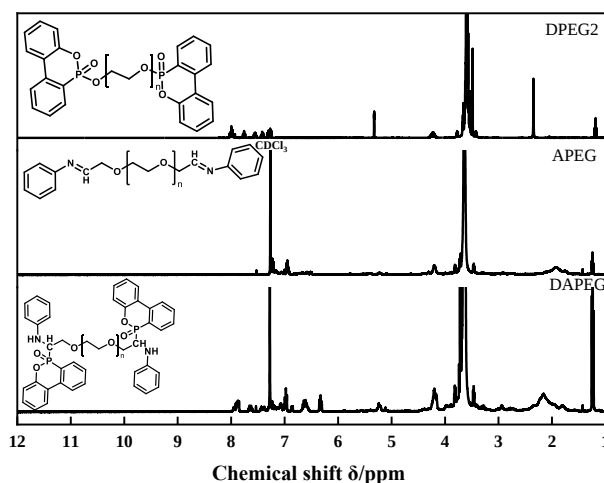
图5 PEG、DOPO、OHC-PEG-CHO、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PEG, DOPO, OHC-PEG-CHO, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

图 6 为 PEG、DOPO、OHC-PEG-CHO、DPEG1、DPEG2、APEG 及 DAPEG 的 ^1H NMR 谱图。OHC-PEG-CHO 出现 $\delta=9.80$ ppm 的信号峰,这归因于醛基上的质子,进一步证明 PEG 成功被醛基化。DOPO 在 $\delta=7.31\text{--}8.05$ ppm 的信号峰归因于其苯环上的氢,在 $\delta=8.79$ ppm 的信号峰归因于 P-H 键上的氢。在 DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 中发现 $\delta=7.31\text{--}8.05$ ppm 的信号峰仍然存在,但 $\delta=8.79$ ppm 的信号峰已经消失,说明 DOPO 已经成功通过活性 P-H 键与对应基团发生反应而引入。此外,在 DAPEG 与其中间产物 APEG 中观察到新增芳香氢信号($\delta=6.91\text{--}7.53$ ppm),归属于苯胺基团苯环上的质子,表明苯胺结构成功引入。



(a) PEG、DOPO、OHC-PEG-CHO 及 DPEG1 的 ^1H NMR 谱图



(b) DPEG2、APEG 及 DAPEG 的 ^1H NMR 谱图

图6 PEG、DOPO、OHC-PEG-CHO、DPEG1、DPEG2、APEG 及 DAPEG 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 6 ^1H NMR spectra of PEG, DOPO, OHC-PEG-CHO, DPEG1, DPEG2, APEG, and DAPEG.

图7为DOPO、DPEG1、DPEG2及DAPEG的 ^{31}P NMR谱图。与DOPO在 $\delta=14.26$ ppm处的单一信号峰相比,DPEG1、DPEG2及DAPEG均出现信号峰但有明显变化。DPEG1出现 $\delta=33.36$ ppm和 $\delta=33.81$ ppm的双峰,DAPEG出现 $\delta=33.35$ ppm和 $\delta=35.13$ ppm的双峰,这是由于与P原子连接的手性碳的影响,这一现象在其他已报道的含磷化合物中也存在,其中P原子与手性碳相连^[24-29]。DPEG2仅出现 $\delta=9.99$ ppm的单峰,这是由于P原子连接在PEG末端羟基的O原子上。上述所有讨论表明,目标产物DPEG1、DPEG2与DAPEG均已成功合成。

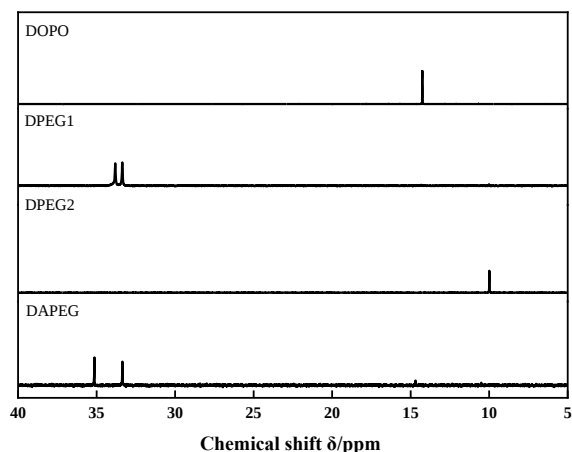


图7 DOPO、DPEG1、DPEG2及DAPEG的 ^{31}P NMR谱图
Fig. 7 ^{31}P NMR spectra of DOPO, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

2.2 相变参数

使用差式扫描量热计(DSC)对合成产物的相变参数进行了表征。PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG的DSC曲线如图8所示,相比于PEG,合成产物的熔点与熔融焓均有所下降,这是由于末端刚性基团接入带来了空间位阻,使PEG链段的运动、排列与折叠更加困难,详细的相变参数见表1。此外,PEG相变性能还依赖于其可结晶链段长度,DPEG1和DAPEG由于DOPO接枝在主链上,由P-C键连接,破坏了PEG的 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 重复单元规整性,可结晶链段比例下降,熔点与熔融焓下降幅度较大,而DPEG2中DOPO并未接枝在其主链上,而是接枝在末端羟基上,通过P-O-C键连接,对主链段影响较小,因此其熔点与熔融焓下降幅度最小^[30]。此外,与DPEG1相比,DAPEG还在末端碳原子上额外接入了苯胺,阻碍作用进一步增强,因此DAPEG的熔点与熔融焓下降幅度最大。对合成产物进行了X射线衍射(XRD)测试,如图9所示,与PEG相比,所有材料

衍射峰强度明显降低,表明其结晶能力的下降,其中DPEG2下降幅度明显小于DPEG1和DAPEG,这与DSC结果一致,证明结晶能力的下降导致材料相变焓降低。

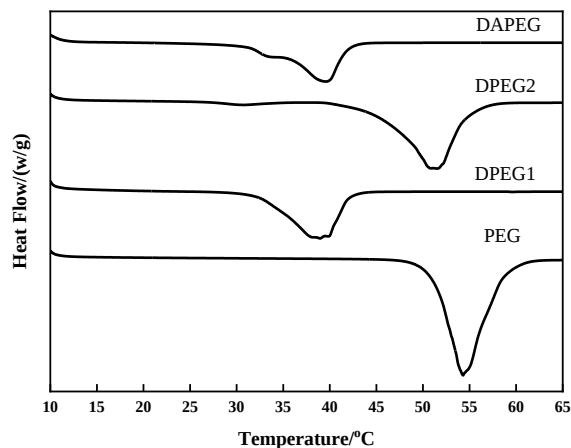


图8 PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG的DSC曲线
Fig. 8 DSC curves of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

表1 PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG的相变参数
Table 1 Phase transition parameters of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

样品	熔点/°C	熔融焓/(J/g)
PEG	53.39	188.15
DPEG1	39.24	90.71
DPEG2	51.36	142.02
DAPEG	39.59	73.21

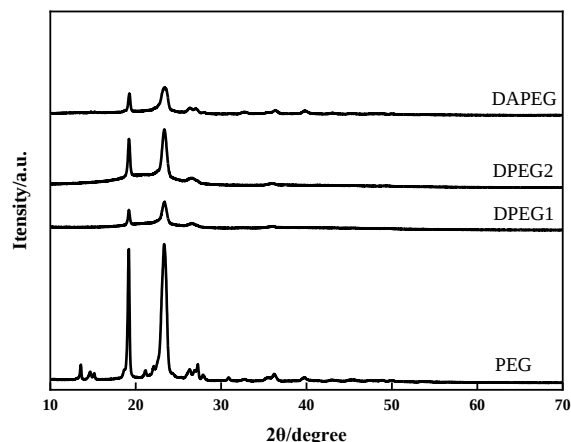
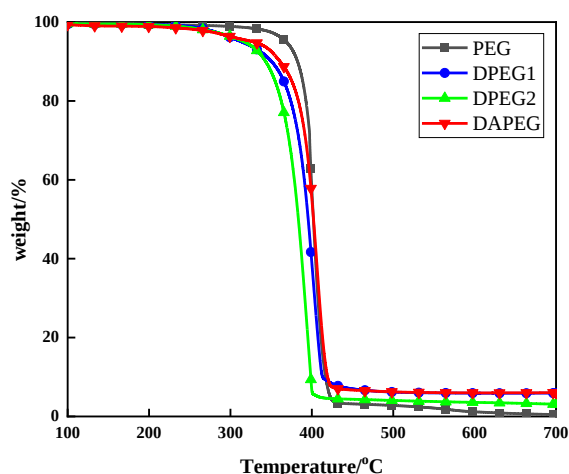


图9 PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG的XRD谱图
Fig. 9 XRD spectra of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

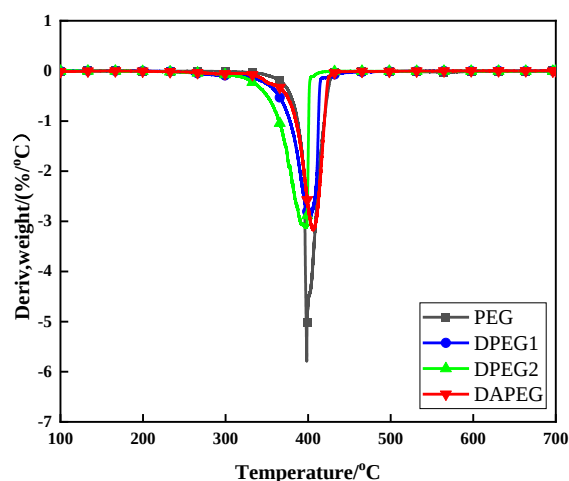
2.3 热稳定性

图10为PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG在氮气气氛下的TG曲线和DTG曲线,详细数据见表2。可以看到,PEG只存在一段热分解区间,这是由于PEG长链中碳碳单键和醚键的断裂,初始分解温度($T_{5\%}$)

为 368.59 °C, 最大分解温度($T_{\max}$)为 398.35 °C。同时, PEG 热分解速率较快, 最大热分解速率($R_{\max}$)达到 5.79 %/°C, 在 700 °C 时残炭质量已经趋于稳定, 残炭率仅为 0.51%, 证明 PEG 本身具有难以成炭的特性。与 PEG 相比, 改性产物 DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 $T_{5\%}$ 均发生下降, 因为含磷阻燃基团会提前分解释放阻燃成分。三种改性产物 $R_{\max}$ 下降幅度均在 45% 以上, 证明阻燃性能提升效果明显。此外, 改性产物 DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的残炭率也有显著提升, 分别可达 5.91%、3.10% 和 6.03%, 因为含磷阻燃基团热解释放的磷酸及聚磷酸等酸性物质, 可以有效促进炭层的形成, 炭层可以隔绝氧气及热量的传递, 从而起到凝聚相阻燃效果。



(a) PEG、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 TG 曲线



(b) PEG、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 DTG 曲线

图 10 PEG、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 在氮气气氛下的 TG 曲线(a)和 DTG 曲线(b)

Fig. 10 TG curves (a) and DTG curves (b) of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG under nitrogen atmosphere.

表 2 PEG、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 的 TG 及 DTG 数据

Table 2 TG and DTG data of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\%/^{\circ}\text{C})$	Residues at 700 °C/(wt%)
PEG	368.59	398.35	5.79	0.51
DPEG1	313.51	402.28	2.91	5.91
DPEG2	316.96	398.22	3.12	3.10
DAPEG	327.80	406.08	3.17	6.03

2.4 阻燃性能

2.4.1 炭层 SEM-EDS 分析 图 11 为 PEG、DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 热重分析测试后残炭图片、SEM 图像及 EDS 图像。图 11 (a)–(d) 可以看到, PEG 坩埚中只有少量残炭生成, 但 DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 却形成大量炭层并铺满坩埚底部, 说明了含磷基团的促进成炭作用。对不同材料生成的残炭微观形貌进行观察, 如图 11 (e)–(h) 所示, 发现 PEG 生成的炭层杂乱不均, 无规则形状, 而 DPEG1、DPEG2 与 DAPEG 生成的炭层表面均更加均匀、平整、连续, 有利于隔绝热量、氧气及阻碍可燃气体溢出, 使材料获得优异的阻燃性能。不同的是, DPEG2 生成的炭层表面平整光滑无裂痕, 呈镜面状, 而 DPEG1 与 DAPEG 生成的炭层表面平整, 内部蓬松, 由均匀的球状颗粒构成, 整体呈多孔泡沫状, 这种差异是由于 DOPO 接枝位置的不同。在 DPEG2 中, DOPO 接枝于末端羟基上, 由 P–O–C 键连接, 在高温下易热解生成高氧化态含磷结构, 有利于在凝聚相中促进成炭, 生成致密炭层。而在 DPEG1 与 DAPEG 中, DOPO 接枝于 PEG 末端碳原子上, 由 P–C 键连接, 高温下热解生成低氧化态含磷结构, 促进成炭的同时会释放气相含磷自由基, 这些自由基会捕获燃烧过程中的 H• 和 HO• 自由基, 抑制燃烧链传递过程, 阻止燃烧, 同时, 气相物质的逸出会使致密炭层膨胀发泡, 呈多孔泡沫状^[31–33]。因此, DPEG2 生成的炭层是凝聚相阻燃结果, DPEG1 与 DAPEG 生成的膨胀炭层是气相与凝聚相共同阻燃结果。此外, 图 11 (i)–(l) 中显示材料的磷氮元素分布, 发现 DPEG1、DPEG2 及 DAPEG 炭层中均匀分布着丰富的磷元素, 进一步证明含磷基团的促进成炭作用。同时, DAPEG 炭层中磷元素分布相对更加稀疏, 因为 DAPEG 中含氮基团热解释放的不燃性气体会进一步促进炭层膨胀, DAPEG 中观察到均匀的氮元素分布也证明在膨胀炭层形过程中磷氮元素的协同

作用。

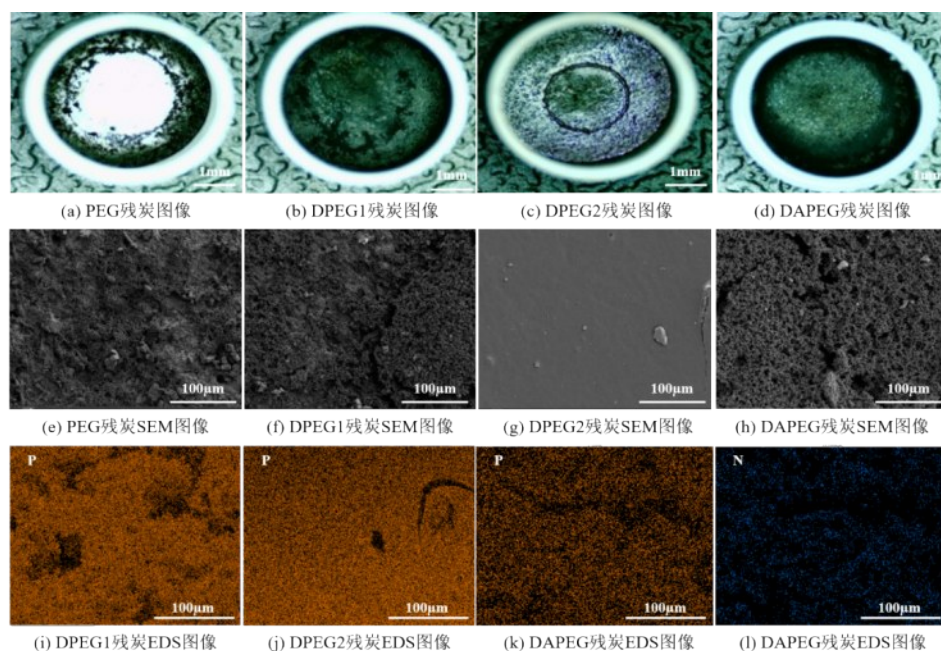


图 11 PEG、DPEG1、DPEG2和DAPEG的残炭图片、SEM图像及EDS图像

Fig. 11 Residual carbon images, SEM images, and EDS images of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

2.4.2 炭层 Raman 光谱分析 炭层阻燃性能不仅取决于保护炭层数量,还取决于炭层性质,为了进一步研究残炭性质,PEG、DPEG1、DPEG2及DAPEG的残炭拉曼光谱如图12所示。在所有样品拉曼图谱中,都出现两个显著的吸收峰,位于 1360 cm^{-1} 附近的峰对应于D带,位于 1600 cm^{-1} 附近的峰对应于G带。D带显示炭层的缺陷程度,表征炭结构的无序性。G带显示 sp^2 杂化的碳原子,表征炭结构的有序性,即石墨化程度。D带与G带的积分面积比 A_D/A_G 用来评估炭结构的相对石墨化程度, A_D/A_G 值越低,炭层的石墨化程度越高,其热氧化稳定性与强度越高,赋予材料更好的阻燃性能^[34-36]。PEG炭层 A_D/A_G 值为3.70,改性材料DPEG1、DPEG2及DAPEG炭层 A_D/A_G 分别为3.14、3.31及3.01,均低于PEG,表明阻燃基团接入有利于提高炭层石墨化程度,促进稳定炭层形成,提升阻燃性能。DAPEG炭层显示出最低的 A_D/A_G ,表明其石墨化程度最高,阻燃性能最好。

2.4.3 热释放行为分析 微型量热测试(MCC)是评估聚合物阻燃性能的一种有效方法,常用来分析材料在燃烧过程中的热释放行为。图13为PEG、DPEG1、DPEG2和DAPEG热释放速率曲线,详细数据见表3。可以看到,与PEG相比,DPEG1、DPEG2和DAPEG的峰值热释放速率(pHRR)与总热释放

速率(THR)均有明显降低,表明阻燃基团引入来带良好的阻燃效果。其中,DAPEG峰值热释放速率下降最为显著,由 730.8 w/g 降至 593.2 w/g ,下降幅度18.8%,这是磷氮阻燃基团协同作用的结果,与炭层分析结果一致。

3 结 论

对PEG进行精确分子修饰,通过化学接枝方法引入含磷阻燃基团DOPO和含氮阻燃基团苯胺,合成三种具有本征阻燃性能的聚乙二醇基相变材料,对其化学结构、相变性能、热稳定性与阻燃性能进行表征分析,主要结论如下:

(1)通过FTIR图谱分析与核磁共振分析,证明DPEG1、DPEG2和DAPEG已成功合成,其结构与设计结构一致;

(2)接枝位置不同对相变性能影响有所差异,位于羟基上的接枝对PEG主链影响最小,因此相变温度下降与相变焓损失幅度最小,DPEG2相变焓仅下降24.52%;

(3)材料成炭能力大幅提升。其中DAPEG热分解温度下降幅度最小,成炭能力提升效果最显著,残炭率由0.51%提升至6.03%;

(4)三种材料均形成连续炭层,DPEG2炭层平

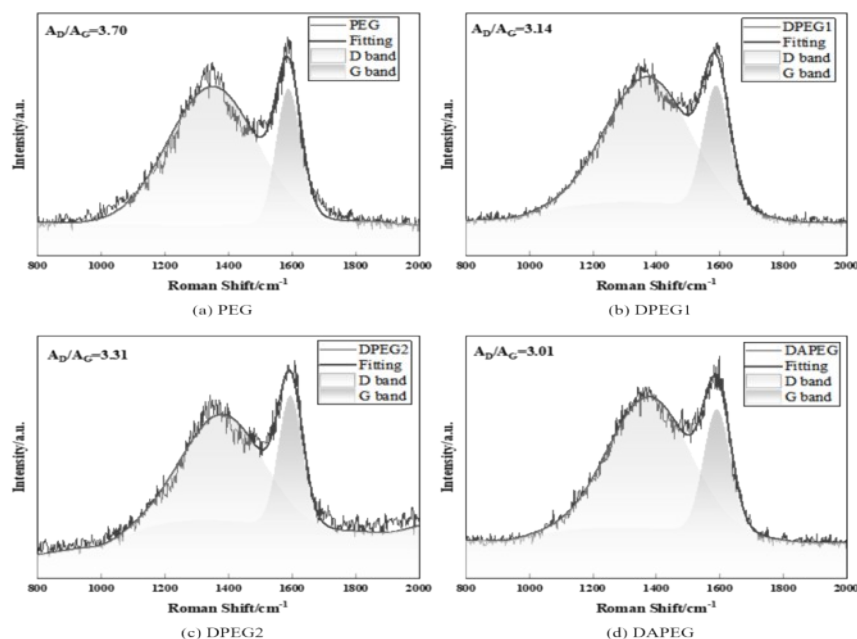


图 12 PEG、DPEG1、DPEG2和DAPEG的残炭拉曼光谱

Fig. 12 Raman spectra of residual carbon from PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

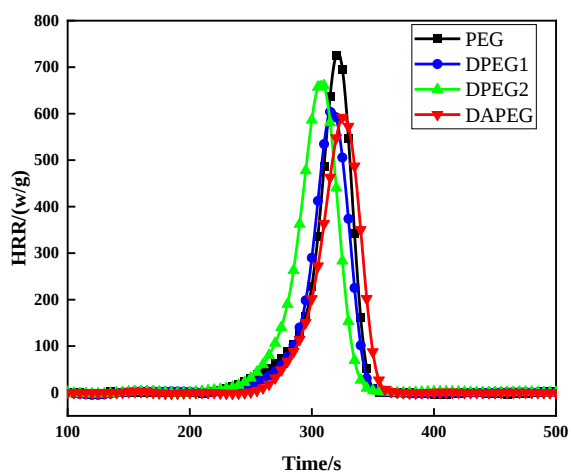


图 13 PEG、DPEG1、DPEG2和DAPEG的热释放速率曲线

Fig. 13 HRR curves of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

表 3 PEG、DPEG1、DPEG2和DAPEG的微型量热测试结果

Table 3 MCC test results of PEG, DPEG1, DPEG2, and DAPEG.

样品	pHRR/(w/g)	THR/(kJ/g)	T _p /°C
PEG	730.8	26.5	426.0
DPEG1	609.3	22.3	424.1
DPEG2	669.0	24.6	415.1
DAPEG	593.2	23.2	430.5

整致密,DPEG1与DAPEG则是多孔膨胀炭层,前者是凝聚相阻燃结果,后者是凝聚相与气相共同阻燃结果。三种材料炭层石墨化程度均有提升,峰值热

释放速率也都显著下降,DAPEG表现出最好的阻燃性能,炭层 A_D/A_G 由3.70降至3.01,峰值热释放速率由730.8 w/g降至593.2 w/g,这是磷氮协同阻燃结果。

参考文献

- [1] Tao J L, Luan J D, Liu Y, et al. Technology development and application prospects of organic-based phase change materials: an overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, **159**: 112175.
- [2] Liang G Y, Cao Y T, et al. Intrinsic flame-retardant phosphorylated solid - solid organic phase change materials for safe thermal energy storage[J]. ACS Applied Engineering Materials, 2025, **3**(10): 3403-3413.
- [3] Kant K, Shukla A, Sharma A. Advancement in phase change materials for thermal energy storage applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, **172**: 82-92.
- [4] Matuszek K, Kar M, Pringle J M, et al. Phase change materials for renewable energy storage at intermediate temperatures[J]. Chemical Reviews, 2022, **123**(1): 491-514.
- [5] Nandi A, Biswas N, Datta A, et al. A comprehensive review on enhanced phase change materials (PCMs) for high-performance thermal energy storage: progress, challenges, and future perspectives[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2025, **150**(12): 8933-8976.
- [6] Gao Y T, Zhang X L, Xu X F, et al. Application and research progress of phase change energy storage in new energy utilization [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, **343**: 117554.
- [7] Junaid M F, Rehman Z U, Čekon M, et al. Inorganic phase change materials in thermal energy storage: a review on perspectives and technological advances in building applications[J]. Energy and Buildings, 2021, **252**: 111443.

- [8] Chebli F, Mechighel F. Phase change materials: classification, use, phase transitions, and heat transfer enhancement techniques: a comprehensive review[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2025, **150**(3): 1353–1411.
- [9] Lawag R A, Ali H M. Phase change materials for thermal management and energy storage: a review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, **55**: 105602.
- [10] Li L P, Wang G, Guo C G. Influence of intumescent flame retardant on thermal and flame retardancy of eutectic mixed paraffin/polypropylene form-stable phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2016, **162**: 428–434.
- [11] Zheng R Z, Chen R J, Xie D L, et al. Fabrication of flame-retardant phase-change materials for photo-to-heat conversion and flame-retardant mechanism[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, **84**: 110724.
- [12] Han H W, Xiong F, Qin M L, et al. Intrinsic flame-retardant phase change materials for battery thermal management during rapid cycling and thermal runaway[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, **77**: 104175.
- [13] Pielichowska K, Paprota N, Pielichowski K. Fire retardant phase change materials—recent developments and future perspectives [J]. *Materials*, 2023, **16**(12): 4391.
- [14] Li J, Chen R J, Luo Y, et al. SWCNT-encapsulated phosphorus-grafted stearyl alcohol as a flame-retardant phase-change material with superior thermal properties[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(2): 1869–1882.
- [15] Yang X M, Shi T, Wang X D, et al. Typical applications and flame-retardant strategies for organic phase-change materials[J]. *Carbon Energy*, 2025, **7**(11): e70079.
- [16] Li K L, Yuan B H. Developing flame-retardant properties into intrinsic phase change materials: a molecular design study inspired by phosphorus–nitrogen synergy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **509**: 161287.
- [17] Chen R J, Huang X Y, Zheng R Z, et al. Flame-retardancy and thermal properties of a novel phosphorus-modified PCM for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122500.
- [18] Liu B W, Zhao H B, Wang Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. *Advanced Materials*, 2022, **34** (46): 2107905.
- [19] 张第玲, 王翔, 李豪杰, 等. 定型有机相变储热材料阻燃改性的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, **12**(12): 3836–3851.
- Zhang D L, Wang X, Li H J, et al. Research progress on flame-retardant modification of shape-stabilized organic phase-change thermal-storage materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, **12**(12): 3836–3851.
- [20] Dai X Y, Li P H, Sui Y L, et al. Thermal and flame-retardant properties of intrinsic flame-retardant epoxy resin containing biphenyl structures and phosphorus[J]. *European Polymer Journal*, 2021, **147**: 110319.
- [21] 刘文康, 周圆, 杨亚兰, 等. 磷杂菲类衍生物的合成及其阻燃应用[J]. *精细化工*, 2020, **37**(3): 433–444.
- Liu W K, Zhou Y, Yang Y L, et al. Synthesis and flame retardant application of phosphaphenanthrene derivatives[J]. *Fine Chemicals*, 2020, **37**(3): 433–444.
- [22] 李墨焱, 明丽君, 丁明惠, 等. 橡塑助剂含氮磷阻燃剂 VPAA-DOPO 制备及其改性环氧树脂[J/OL]. *精细化工*, 1–13[2026–06–14]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1203.TQ.20251231.0916.001>.
- Li M Y, Ming L J, Ding M H, et al. Preparation of VPAA-DOPO flame retardant containing nitrogen-phosphorus and its modification for epoxy resin[J/OL]. *Fine Chemicals*, 1–13[2026–06–14]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1203.TQ.20251231.0916.001>.
- [23] 刘琪, 刘耀驰, 刘有才. 双氰基改性 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[2026–06–14]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20260115.001>.
- Liu Q, Liu Y C, Liu Y C. Synthesis of dicyano-modified DOPO nitrogen-phosphorus flame retardant and its synergistic effects with magnesium hydroxide on flame retardancy of polyamide-6[J/OL]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1–12[2026–06–14]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20260115.001>.
- [24] Huo S Q, Wang J, Yang S, et al. Flame-retardant performance and mechanism of epoxy thermosets modified with a novel reactive flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, **29**(1): 497–506.
- [25] 史越, 古利民, 陈晨, 等. 含 P、N、S 的 DOPO 基阻燃剂制备及阻燃环氧树脂性能[J]. *精细化工*, 2026, **43**(3): 637–648.
- Shi Y, Gu L M, Chen C, et al. P, N, S-containing DOPO-based flame retardants and their flame-retardant performance in epoxy resin[J]. *Fine Chemicals*, 2026, **43**(3): 637–648.
- [26] Wang X Y, Zhou C Y, Dai S S, et al. Function of chitosan in a DOPO-based flame retardant modified epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, **139**(5): 51593.
- [27] Jin S L, Liu Z, Qian L J, et al. Epoxy thermoset with enhanced flame retardancy and physical-mechanical properties based on reactive phosphaphenanthrene compound[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, **172**: 109063.
- [28] Zhang Q Q, Yang S, Wang J, et al. A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: curing behavior, thermal degradation and flame retardancy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **167**: 10–20.
- [29] Xu M J, Xu G R, Leng Y, et al. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **123**: 105–114.
- [30] González-Fernández D, Torneiro M, Lazzari M. Some guidelines for the synthesis and melting characterization of azide poly (ethylene glycol) derivatives[J]. *Polymers*, 2020, **12**(6): 1269.
- [31] Braun U, Balabanovich A I, Schartel B, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites[J]. *Polymer*, 2006, **47**(26): 8495–8508.
- [32] Zhao X M, Babu H V, Llorca J, et al. Impact of halogen-free flame retardant with varied phosphorus chemical surrounding on the properties of diglycidyl ether of bisphenol-a type epoxy resin: synthesis, fire behaviour, flame-retardant mechanism and mechanical properties[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(64): 59226–59236.
- [33] Chen J K, Lehner S, Teng S Y, et al. Thermal decomposition mechanisms of phosphorus flame retardants: a combined theoretical and experimental approach[J]. *Polymer Degradation*

- and Stability, 2025, **241**: 111543.
- [34] Chen Z P, He X, Cao Z S, et al. Syringaldehyde-DOPO derivative for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. Fire and Materials, 2024, **48**(7): 752-764.
- [35] Zhang Y, Yu B, Wang B B, et al. Highly effective P - P synergy of a novel DOPO-based flame retardant for epoxy resin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, **56**(5): 1245-1255.
- [36] Zhu Z M, Xu Y J, Liao W, et al. Highly flame retardant expanded polystyrene foams from phosphorus - nitrogen - silicon synergistic adhesives[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, **56**(16): 4649-4658.