

XIETONG PENGZHANG ZURAN HUANYANGSHUZHITIXI
SHEJI JI PINGJIA

协同膨胀阻燃环氧树脂体系 设计及评价

卢林刚 钱小东 邵高耸 ● 等著



化学工业出版社

协同膨胀阻燃环氧树脂体系 设计及评价

卢林刚 钱小东 邵高耸 陈英辉 ● 等著



化学工业出版社

· 北 京 ·

《协同膨胀阻燃环氧树脂体系设计及评价》基于协同阻燃环氧树脂体系的应用前景,结合国内外最新的研究成果,着重介绍了协同阻燃环氧树脂的发展现状、制备方法、结构性能、表征手段、阻燃机理和协同阻燃机理。同时本书还阐述了基于协同阻燃环氧树脂体系复合材料的应用及其发展趋势。

《协同膨胀阻燃环氧树脂体系设计及评价》可供企事业单位高分子材料科研人员、工程技术人员阅读,也可作为大中专院校的消防工程、安全工程、化学、化工和材料等专业高年级的本科生和研究生教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

协同膨胀阻燃环氧树脂体系设计及评价/卢林刚等著. —北京:化学工业出版社, 2019.3
ISBN 978-7-122-33606-4

I. ①协… II. ①卢… III. ①阻燃剂-环氧树脂
IV. ①TQ569

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 000964 号

责任编辑:杜进祥
责任校对:边 涛

文字编辑:孙凤英
装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装 订:三河市振勇印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张13 字数252千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

前言

环氧树脂具有良好的物理和化学性能，其对金属和非金属材料的表面具有优异的粘接强度，良好的介电性能，制品尺寸稳定性好，变形收缩率小，硬度高且柔韧性较好，因而广泛应用于国防、国民经济各部门，但环氧树脂本身的可燃性限制了其应用，对其进行阻燃处理尤为重要。目前环氧树脂的阻燃处理存在效率低下的问题，因此构建高效协同阻燃环氧树脂体系对于阻燃效率的提升尤为重要。

自 20 世纪 90 年代以来，聚合物/无机纳米复合材料已成为提升聚合物性能的研究热点之一。最早报道的商业应用的聚合物无机纳米复合材料是日本丰田公司开发的在汽车行业应用的尼龙 6/黏土纳米复合材料。近 20 年，纳米复合材料的原理和技术被引入聚合物阻燃领域。而近些年的研究发现向聚合物中添加无机粒子如黏土、纳米二氧化硅等不仅能够起到阻燃和协同阻燃作用，而且可以起到提升材料的力学性能的作用。因此无机纳米材料是一种潜在的多功能材料，在阻燃领域，尤其是环氧树脂阻燃领域具有诱人的应用前景。

本书基于河北省自然科学基金项目“新型树状有机磷系阻燃纳米复合材料的阻燃机理及燃烧特性研究”（编号 E2012507008）的研究成果，主要介绍阻燃环氧树脂的发展现状、制备方法、无卤阻燃结构及阻燃性能表征手段、阻燃机理、协同阻燃机理和力学性能，包括基础理论、典型协同阻燃体系和阻燃应用发展等部分。

本书由卢林刚、钱小东、邵高耸、陈英辉等著，参加著写的人员如下：第 1 章，金静、王学宝、钱小东；第 2 章，冯海生、钱小东、卢林刚；第 3 章，金静、陈英辉、杨守生；第 4 章，金静、王会娅、陈英辉；第 5 章，邵高耸、朱晓利、赵瑾；第 6 章，李秀娟、邵高耸、赵艳华；第 7 章，钱小东、于厚珺；第 8 章，王学宝。编写人员中赵艳华工作单位为中国人民公安大学，于厚珺为合肥市消防支队，赵瑾为江西省吉安市公安消防支队，其他均为中国人民警察大学。

本书在著写过程力求介绍协同阻燃环氧树脂体系在阻燃领域的应用，由于作者水平有限，书中可能会存在不足之处，谨请同行和读者指正。

著者

2018 年 8 月 31 日

第 1 章 环氧树脂及其阻燃方法

1

1.1 环氧树脂概述	1
1.2 环氧树脂阻燃方法	2
1.2.1 卤系阻燃剂阻燃环氧树脂	2
1.2.2 磷系阻燃剂阻燃环氧树脂	4
1.2.3 含氮阻燃体系阻燃环氧树脂	12
1.2.4 纳米阻燃剂阻燃环氧树脂	14
1.2.5 协同阻燃体系阻燃环氧树脂	18
1.2.6 含硅阻燃剂阻燃环氧树脂	20
1.2.7 膨胀型阻燃剂阻燃环氧树脂	24
参考文献	27

第 2 章 阻燃环氧树脂复合材料的制备和性能检测方法

31

2.1 阻燃环氧树脂复合材料的制备方法	31
2.1.1 常见添加型阻燃环氧树脂复合材料的制备方法 ..	31
2.1.2 常见反应型阻燃环氧树脂复合材料的制备方法 ..	32
2.2 阻燃环氧树脂性能测试方法	33
2.2.1 环氧树脂结构的表征方法	33
2.2.2 环氧树脂阻燃性能测试方法	35
2.2.3 环氧树脂热释放性能测试方法	38
2.2.4 环氧树脂热稳定性测试方法	39
2.2.5 环氧树脂力学性能测试方法	40
2.2.6 环氧树脂烟气释放性能测试方法	41
参考文献	45

第 3 章 环氧树脂膨胀型阻燃体系

47

3.1 膨胀型阻燃剂及其阻燃环氧树脂材料	47
----------------------------	----

3.1.1	膨胀型阻燃剂的种类	47
3.1.2	阻燃环氧树脂材料	48
3.2	环氧树脂膨胀型阻燃体系阻燃性能分析	49
3.2.1	氧指数 (LOI) 和 UL94 分析	51
3.2.2	CONE 分析	52
3.2.3	不同辐射功率下 DOPOMPC/EP 和 DOPOMPC/APP/EP 复合材料燃烧性能分析	60
3.2.4	DOPOMPC/EP 和 DOPOMPC/APP/EP 复合材料热 性能分析	65
3.3	DOPOMPC/EP 和 DOPOMPC/APP/EP 复合材料力学 性能分析	69
3.3.1	DOPOMPC/EP 体系	69
3.3.2	DOPOMPC/APP/EP 体系	71
3.4	环氧树脂膨胀型阻燃体系的机理分析	73
3.4.1	炭层形貌分析	74
3.4.2	炭层成分分析	75
	参考文献	78

第 4 章 碳材料协同阻燃环氧树脂体系

80

4.1	碳材料及其纳米复合材料	80
4.2	碳材料协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 阻燃性能分析	83
4.2.1	氧指数 (LOI) 和 UL94 分析	83
4.2.2	CONE 分析	85
4.2.3	不同辐射功率下 DOPOMPC/APP/GF (CNTs) /EP 体系燃烧性能分析	92
4.2.4	DOPOMPC/APP/GF (CNTs) /EP 复合材料热 性能分析	95
4.3	DOPOMPC/APP/GF (CNTs) /EP 复合材料力学性能 分析	99
4.3.1	DOPOMPC/APP/GF/EP 体系	99
4.3.2	DOPOMPC/APP/CNTs/EP 体系	100
4.4	碳材料协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 阻燃机理分析	103

4.4.1 炭层形貌分析	104
4.4.2 炭层成分分析	105
参考文献	108

第 5 章 蒙脱土协同阻燃环氧树脂体系

110

5.1 蒙脱土及其纳米复合材料	110
5.2 蒙脱土协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 阻燃性能分析	112
5.2.1 氧指数 (LOI) 和 UL94 分析	112
5.2.2 CONE 分析	114
5.2.3 不同辐射功率下 DOPOMPC/APP/MMT (OMMT) /EP 复合材料燃烧性能分析	121
5.2.4 DOPOMPC/APP/MMT (OMMT) /EP 复合材料 热性能分析	124
5.2.5 不同燃烧方式下 DOPOMPC/APP/MMT (OMMT) / EP 炭层稳定性分析	126
5.3 DOPOMPC/APP/MMT (OMMT) /EP 复合材料力学 性能分析	127
5.3.1 DOPOMPC/APP/MMT/EP 体系	127
5.3.2 DOPOMPC/APP/OMMT/EP 体系	130
5.4 蒙脱土协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 机理分析	132
5.4.1 膨胀炭层形貌分析	132
5.4.2 膨胀炭层成分分析	134
参考文献	135

第 6 章 氢氧化物协同阻燃环氧树脂体系

137

6.1 氢氧化物及其纳米复合材料	137
6.2 氢氧化物协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 阻燃性能分析	140
6.2.1 氧指数 (LOI) 和 UL94 分析	140
6.2.2 CONE 分析	141
6.2.3 不同辐射功率下 DOPOMPC/APP/MH (ATH) /EP	

体系燃烧性能分析	148
6.2.4 DOPOMPC/APP/MH (ATH) /EP 复合材料热性能 分析	151
6.3 DOPOMPC/APP/MH (ATH) /EP 复合材料力学性能 分析	155
6.3.1 DOPOMPC/APP/MH/EP 体系	155
6.3.2 DOPOMPC/APP/ATH/EP 体系	157
6.4 氢氧化物协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 机理分析	158
6.4.1 膨胀炭层形貌分析	158
6.4.2 膨胀炭层成分分析	160
参考文献	162

第 7 章 硅材料协同阻燃环氧树脂体系

164

7.1 硅材料协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 阻燃性能分析	164
7.1.1 氧指数 (LOI) 和 UL94 分析	165
7.1.2 CONE 分析	167
7.1.3 不同辐射功率下 DOPOMPC/APP/SiO ₂ (CaCO ₃ & ZEO) / EP 复合材料燃烧性能分析	176
7.1.4 DOPOMPC/APP/SiO ₂ (CaCO ₃ & ZEO) /EP 复合 材料热性能分析	181
7.2 DOPOMPC/APP/SiO ₂ (CaCO ₃ & ZEO) /EP 复合材料 力学性能分析	186
7.2.1 DOPOMPC/APP/SiO ₂ /EP 体系	186
7.2.2 DOPOMPC/APP/CaCO ₃ /EP 体系	187
7.2.3 DOPOMPC/APP/ZEO/EP 体系	190
7.3 硅材料协同阻燃环氧树脂膨胀型阻燃体系的 机理分析	192
7.3.1 膨胀炭层形貌分析	192
7.3.2 膨胀炭层成分分析	195

参考文献	197
------------	-----

第 8 章 环氧树脂复合材料未来展望

199

8.1 安全化	199
8.2 多功能化	199
8.3 新技术化	200

第 1 章

环氧树脂及其阻燃方法

1.1 环氧树脂概述

环氧树脂泛指含有两个或两个以上环氧基团，并以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主链的高分子预聚物。它是一种液态到固态的物质，几乎没有单独使用价值，但其性能官能团环氧基团能够与多种化合物发生交联反应生成三维网状结构的高聚物，固化后的热固性树脂具有很大的应用价值^[1]。目前，通用环氧树脂最具代表性的是双酚 A 二缩水甘油醚，结构式如图 1.1 所示。

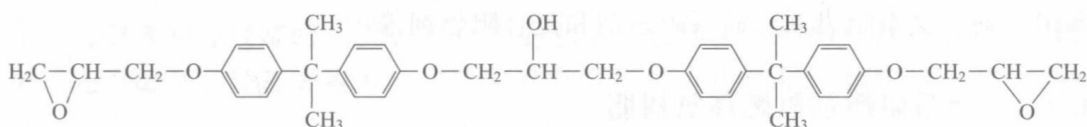


图 1.1 双酚 A 二缩水甘油醚分子结构

环氧树脂 (EP) 具有优异的物理性能、化学性能、粘接性能、介电性能和耐腐蚀性能，制品具有尺寸稳定性好、硬度高、柔韧性较好、成本低廉等优点，广泛应用于电子电气、机械制造、化工防腐、航空航天等国防、国民经济各部门，已经成为各工业领域中不可或缺的基础材料，成为三大通用型热固性树脂之一^[2-4]。随着新技术的兴起，环氧树脂应用领域的不断拓展，环氧树脂在各个应用领域所占比例也在每年变化着。近几年我国环氧树脂产业仍有望获得快速发展，有很大的市场需求，特别是用于电子塑封、覆铜板等方面的特种环氧树脂需求量增速较快^[5-7]。

但环氧树脂固化后交联程度高，存在着内应力大、质脆，耐冲击性能、耐开裂性能、耐热性能和耐湿热性能较差等缺点，尤其是氧指数只有 20% 左右^[8]，属易燃材料，燃烧时热释放量高、火焰传播速度快，且产生浓烟和毒气，对生命安全造成很大威胁，在很大程度上限制了它在某些领域的应用。特别是在电子电

气工业和复合材料领域,对环氧树脂的阻燃性能等方面提出了更高要求,以保证产品的寿命和可靠性。比如,安装在印刷线路板上的薄型封装器件,在加工时要将其整体放入 200℃ 以上的锡浴中浸渍。因此,对环氧树脂进行阻燃改性已成为近年来研究的热点之一^[9,10]。

总体来说,环氧树脂技术向无卤环保安全性方向发展,向高附加值、高性能化尤其是高阻燃性、高强度方向发展。

1.2 环氧树脂阻燃方法

阻燃是延缓、抑制燃烧的传播,减少热引燃出现的概率,是一种从根本上抑制、消除失控燃烧的技术。聚合物的阻燃是通过添加合适的化学物质或合成技术从本质上改变其物化性质而成为火灾惰性材料,通常可以通过以下途径阻止、延缓材料的燃烧:通过某一化合物的分解吸收大量的热量,起到“冷源”作用,并且释放出大量的不燃性气体,如氢氧化铝、氢氧化镁;氢自由基和氢氧自由基是火焰的热氧化反应中最活泼的物质,通过释放捕捉氢自由基和氧自由基的化学物质而抑制火焰,如卤化氢、金属卤化物等;通过在燃烧的聚合物表面形成膨胀炭层来限制聚合物和火焰之间的传热、传质过程,如聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐。概括来说,只要能够对燃料、能量和氧气之中的任一或全部要素产生干涉作用,就可以发挥阻燃效果。目前,阻燃剂种类很多,根据阻燃元素的引入途径主要分为添加型和反应型。根据阻燃元素的种类则可分为无机阻燃剂、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂和复合阻燃剂等^[11-13]。

1.2.1 卤系阻燃剂阻燃环氧树脂

添加型阻燃剂以使用方便、适应面广等优点占据着阻燃剂市场的主导地位。而其中应用最广泛、历史最悠久的是卤系阻燃剂,特别是溴系阻燃剂。溴系阻燃剂已被证明是最有效的一类阻燃剂。同其他阻燃剂相比有以下优点:阻燃效率高,用量低,不至于过多恶化基材的物理机械性能^[14]。由于键能较低,溴系阻燃剂的分解温度范围一般为 200~300℃,这一温度范围正好为常用聚合物的分解温度。因此,溴系阻燃剂提高阻燃效果的价格适中,性价比优良,同时溴的储量丰富。由于上述许多的优点,溴系阻燃剂成为世界上产量最大、阻燃效率最高和应用范围最广的有机阻燃剂之一^[15]。在溴系阻燃剂中,使用量最大的溴系阻燃剂是多溴二苯醚,其中代表性产品为十溴二苯醚。随着全球环境保护意识的提升,国际上对阻燃剂在燃烧过程中产生的污染物开始关注。由于溴系阻燃剂阻燃的聚合物在燃烧过程中容易产生有毒气体及致癌物“二噁英”,自 1986 年起,溴系阻燃剂工业的发展出现了危机,阻燃剂的开发朝着“非十溴”和“非卤化”方向发展^[16]。然而,我国溴系阻燃剂仍然占有重要地位。近年来,我国十溴二苯

醚为主的溴系阻燃剂产销量持续上升，同时其生产技术也进行了改造。由于“二噁英”问题的影响，十溴二苯醚被淘汰已是不争的事实。我国一些科研单位和生产企业对国外出现的一些新型溴系阻燃剂进行了研究开发，开发出一些高效低毒的溴系阻燃剂新品种如聚（2,6-二溴苯醚）、溴化环氧树脂、溴代二辛酯（FR-15）、TBPT、溴化氯化石蜡（LBC）、三溴苯基马来酰亚胺、亚乙基双（四溴邻苯二甲酰亚胺）、聚丙烯酸五溴苄酯、溴化聚苯乙烯、十溴二苯乙烷、缩合溴代萘烯等，除个别进行了中试试验，大都还处于实验室阶段。目前，我国只有少数高分子型溴系阻燃剂如聚二溴苯醚等获得工业化生产许可。其他高分子型阻燃剂溴化聚苯乙烯、聚五溴苄基丙烯酸酯、溴化环氧树脂等正处在实验室或中试研究阶段。国内已生产、应用的溴系阻燃剂主要品种如表 1.1 所示^[17-19]。

表 1.1 国内主要溴系阻燃剂

商品名	化学名称	用途	生产厂家
FR-300BS	十溴联苯醚	PS、PE、环氧树脂	上海市试剂四厂、上海合成树脂厂、苏州溶剂厂
ER-3B	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷	PE、PS	黄岩第三化工厂
	六溴环十二烷	PS、PP	浙江瑞安县阻燃化工厂
	双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯	PS、PP	黄岩第三化工厂
	四溴双酚 A[4,4'-亚异丙基(2,6-二溴苯酚)]	PP、PE	天津有机化工厂

环氧树脂是一种环氧低聚物。它是高分子主链两端带有环氧基团、主链结构中含有醚键和仲羟基的一大类聚合物的总称。它的化学结构中除含有环氧基团外，还有醚基、羟基等基团，这使它具有良好的介电性能、粘接性、化学稳定性、耐腐蚀性，收缩率低，机械强度高且无毒。所以它被广泛作为涂料、绝缘材料、胶黏剂、层压材料等使用。

溴化环氧树脂首先由日本东京芝蒲公司开发出来。由于其优良的热稳定性、电性能和阻燃性，价格低廉，它的出现立即受到人们的极大关注。但一段时间内，溴化环氧树脂并没有用作阻燃剂，而只是作环氧树脂使用。环氧树脂溴化改性只是环氧树脂获得永久型阻燃的主要方式之一^[20]。近年来，由于人们环保意识的增强，溴系阻燃剂开始受到人们的审慎对待，出现所谓“非十溴”倾向，而这一问题的主要解决途径是溴系阻燃剂高分子量化。此时人们才注意到溴化环氧树脂尤其是高分子量溴化环氧树脂能用作阻燃剂。研究发现，溴化环氧树脂用作阻燃剂具有熔流速率优良、阻燃效率较高、无迁移、耐候性非常高、对材料的加工性能和机械物理性能影响小、用量低、价格低廉等优点^[21]。实际上，溴化环氧树脂阻燃剂属于近年来开发出的高分子型溴系阻燃剂新品种之一。由于其阻燃性能优良、使用安全、性能平衡性好，已广泛地应用于 PBT、PC、PET、ABS、尼龙 66 等工程塑料、热塑性塑料以及 PC/ABS、PET/ABS 合金的阻燃处理。

溴化环氧树脂已用来替代使用十溴二苯醚阻燃的一些应用领域,用量不断增加。特别适用于对各种性能要求严格的机器、家电、电子及汽车等行业所用工程塑料的阻燃化处理^[22]。

国外溴化环氧树脂的产量不断增加,溴化环氧树脂阻燃剂占溴化环氧树脂的比例也逐年增加。目前国内虽有不少单位研究和生产溴化环氧树脂,但都是作为阻燃灌封、灌堵材料用于绝缘行业中。作为阻燃剂用的溴化环氧树脂尤其是高分子量树脂,国内虽有企业打出商品牌号,但溴化环氧树脂主要还是依赖进口。在国内,北京理工大学国家阻燃实验室与山东莱州莱玉化工有限公司合作研究的各类高分子量溴化环氧树脂阻燃剂达到小试或中试水平^[23]。国际上,以色列死海溴集团在阻燃用溴化环氧树脂产品方面具有很强的研发能力,其产品在国内市场上占有很大的市场份额。在环境安全方面,日本墨水化学工业对溴化环氧树脂商品阻燃工程塑料进行了燃烧试验,对燃烧产物和未燃烧的物质进行二羟基喹啉类微量分析,结果证明并没有检出能达到有毒水平的二羟基喹啉类。不存在所谓“二噁英”问题的困扰。因此,溴化环氧树脂阻燃剂已成为溴系阻燃剂重要的发展方向之一^[24]。

综上所述,溴化环氧树脂阻燃剂在国外得到了较快的发展,其在溴化环氧树脂中所占的比例逐年增加,生产规模也逐渐扩大。随着国内经济的迅速发展,我国对溴化环氧树脂阻燃剂的需求日益增长。因此,开发溴化环氧树脂阻燃剂具有重要的经济意义,对改变我国阻燃剂品种少、档次低,尤其是缺乏工程塑料阻燃剂的状况具有重要的现实意义。另一方面,我国是溴资源大国,充分利用资源优势开发溴化环氧树脂阻燃剂,实现溴化环氧树脂阻燃剂国产化以适应我国对工程塑料阻燃化的需要,具有重要的战略意义。

1.2.2 磷系阻燃剂阻燃环氧树脂

无机阻燃体系是实际应用中使用量较大的一类无卤阻燃体系。其主要有金属水合物、膨胀石墨、二氧化硅、无机蒙脱土等,具有无毒、不挥发、低腐蚀性以及价格低廉、来源广泛等优点,同时具备阻燃、消烟、填料三个功能。通常采取物理分散方式与环氧树脂充分混合,在气相或凝聚相中通过物理或化学变化达到阻燃效果。大多数人认为其阻燃机理主要是以吸热冷却效应和稀释效应来起到阻燃作用的气相阻燃机理。金属水合物可以失去结晶水,转移大量的热,稀释燃烧区氧气浓度,催化CO转化为CO₂,降低有毒可燃性气体的浓度,从而中断燃烧反应;此外,肖卫东等^[25]认为金属氧化物有促进环氧树脂生成难燃的焦炭的能力,能够发挥凝聚相阻燃作用。

针对无机阻燃体系添加量大、阻燃效率低以及影响材料相容性的缺点,常采用以下方法来改善:通过表面改性技术增大无机阻燃体系与基体间的接触面积,改善与环氧树脂的相容性;发挥阻燃协效作用,以较小的加入量获得更好的阻燃

效果^[26]；利用超细化技术，特别是利用纳米粒子本身所具有的表面效应、量子尺寸和宏观量子隧道效应来增强界面作用，提高其在基体中的分散程度，赋予环氧树脂复合材料更好的阻燃性能，并能够改善材料的力学性能和热性能^[27]。2005年张国伟^[28]利用插层聚合法将有机化蒙脱土与双酚A型环氧树脂相结合，制备了环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料，此材料具有部分剥离、部分插层的结构，其耐热性能得到了一定提高。孙婷婷等^[29]制备的有机改性蒙脱土环氧树脂纳米复合材料同样显现出良好的耐热性能和力学性能。陈华堂等^[30]将硅烷偶联剂修饰纳米SiO₂后用于改性环氧树脂时，所得复合材料的力学性能和阻燃性能均有不同程度的提高，其中玻璃化转变温度提高了近10℃。李来丙等^[31]利用TGA、DSC和UL94垂直燃烧等方法对氢氧化物改性环氧酚醛树脂进行了研究，表明金属氢氧化物对该复合材料有阻燃作用，提高了其热稳定性。刘鑫等^[32]将纳米氢氧化镁与膨胀型阻燃剂共同用于环氧树脂的改性，结果表明，纳米氢氧化镁和膨胀阻燃体系之间存在协同阻燃作用。MH不仅延缓了环氧树脂复合材料的热解趋势，而且在一定程度上促进了炭层的形成过程，提高了残炭率。蔡永源等^[33]研究发现纳米二氧化硅则与有机磷化合物有优良的协同阻燃效应，提高了聚合物炭层的质量。

1.2.2.1 有机磷系阻燃剂阻燃环氧树脂

磷系阻燃剂种类多、成本低、毒性低、阻燃效率高，加入少量的磷就能使环氧树脂体系获得良好的阻燃性能，且对其耐热性和力学性能影响较小。因此，磷系阻燃剂被认为是提高环氧树脂阻燃性能的有效途径。将磷元素引入环氧树脂体系中是最常用的含磷阻燃方法，含磷阻燃可分为添加型含磷阻燃和反应型含磷阻燃。添加型阻燃是通过物理共混的方式引入环氧树脂中，但相容性差，阻燃效果不持久；反应型阻燃是将含磷阻燃基团通过化学键与基体相结合，此类阻燃环氧树脂可永久保持其阻燃效果，对其原有的力学性能和热性能影响较小^[34]。根据化合物结构的不同，制备含磷环氧树脂，首先是向含磷化合物中引入双羟基、氨基、环氧基和羧基等活性基团，将其作为制备含磷环氧树脂的起始物参与合成反应，通过活性基团与环氧基的反应制得含磷环氧树脂。然后，通过向这些起始物中引入芳香结构或环状结构来改善树脂的玻璃化转变温度、力学性能及热稳定性等^[35]。Rujong Jeng等^[36]制备了一种新型含磷阻燃环氧树脂（见图1.2），其含有大量芳环结构，固化后LOI值为28%~31%，表明磷含量和芳环含量的增加，有利于提高阻燃效果。高丽萍等^[37]用新型含磷阻燃单体DODPP与E-44环氧树脂在氮气保护的环境下反应制得含磷环氧树脂，其具有较高的氧指数和较低的热释放速率，表现出优良的阻燃性能。王小建等^[38]将DOPO引入酚醛环氧中，并以DDS为固化剂固化，制备了一种新型含磷环氧树脂，当磷含量为2%时，氧指数达到47.5%，玻璃化转变温度为126℃，拉剪强度为9.87MPa。任华在二

羟基化合物双(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物(BHPPO)的基础上合成了一种含磷环氧树脂 BHPPO-EP。并采用 DDS 为固化剂,利用 TGA 和氧指数仪研究了其固化物的热降解行为和阻燃性能。结果表明,与普通含溴阻燃环氧树脂相比,BHPPO-EP 热稳定性更好,残余质量更高,氧指数高达 34%,具有更好的阻燃性能。

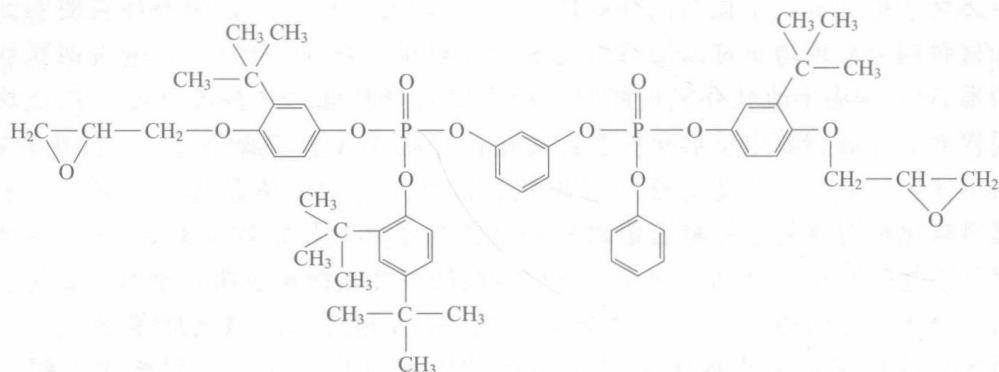
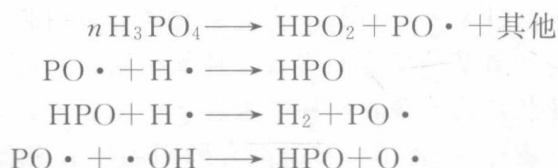


图 1.2 Rujong Jeng 等制备的含磷环氧树脂

目前,有机磷阻燃剂可分为磷酸酯类、磷酸酯类、氧化磷类、磷杂环类、磷酸酯聚合物类及有机磷酸盐类。有机磷阻燃体系具有较高的阻燃效率,但其同样存在毒性和吸湿性较大的缺点。目前,通过开发大分子量或反应型有机磷阻燃体系或开发具有多官能团、多阻燃元素于一体的阻燃体系能够弥补其不足。

1.2.2.2 有机磷系阻燃剂的阻燃机理

有机磷系阻燃剂的阻燃机理主要有气相阻燃机理和凝聚相阻燃机理两种^[39-41]。气相阻燃机理是指在材料燃烧过程中释放的自由基干扰了聚合物的链支化反应,从而达到阻燃的效果。例如在火焰中,三苯基磷酸酯和三苯基氧化磷裂解成小分子或自由基,它们可以使火焰区氢的自由基浓度降低,从而使火焰熄灭,该反应过程可用下式表达:



凝聚相阻燃机理是指磷系阻燃剂热降解产生磷酸类物质,这些酸类物质促使聚合物表面迅速脱水而炭化,形成炭化层或玻璃态不燃层。由于单质碳不能蒸发燃烧和分解燃烧,因此起到物理阻隔气相和凝聚相的作用,含磷阻燃剂对于含氧的高分子材料具有较好的阻燃效果。在燃烧时,磷化合物分解生成磷酸液态膜来保护聚合物基质,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸。其变化过程如下:



上述过程中,聚偏磷酸的生成是高聚物脱水炭化的关键,可使聚合物表面脱水炭化,而生成的炭质层具有很好的热稳定性和低热导率,能够阻隔氧气和热量向未分解区传递,使燃烧无法进行,其导热性差,可有效减少从火焰区传递至基材的热量,从而降低材料的质量损失速度和可燃物的生成量。

事实上,阻燃是一个很复杂的过程,磷系阻燃剂凝聚相阻燃与气相阻燃不是相互独立的。凝聚相阻燃剂一方面可通过减少挥发性热降解产物的量改变可燃物质的反应平衡,另一方面由于材料在高温裂解时形成稳定性的炭层起到隔热和氧的作用,有效地保护了材料的基体,起到阻燃作用。

为了提高阻燃效率,常采用一种含磷阻燃剂与另外一种协同剂并用,它们对基体所产生的阻燃作用往往要大于由单一组分所产生的阻燃作用之和,因此也称为协同效应。目前许多文献报道了具有协同效应的阻燃体系,如磷-卤协同、磷-磷协同、磷-硅协同和磷-氮协同等。例如,含氮阻燃剂受热时可以放出 CO_2 、 N_2 、 NH_3 和 H_2O 等不燃性气体,通过这些不燃性气体,可以稀释空气中的氧和聚合物受热分解产生的可燃物的浓度,同时在热对流中可带走一部分的热量,从而达到协同阻燃的效果。有机磷阻燃体系不仅能够以较小的添加量达到很好的阻燃效果,而且无卤环保。

1.2.2.3 有机磷系阻燃剂的阻燃环氧树脂研究

添加型和反应型是有机磷阻燃环氧树脂体系的两种常见类型。添加型阻燃是通过物理共混的方式将有机磷阻燃剂引入环氧树脂中,其存在相容性差、阻燃效果不持久的问题;反应型阻燃是将含磷阻燃基团通过化学键与基体的化学反应相结合引入磷元素。两种方法都能使环氧树脂产生焦炭层实现环氧树脂阻燃级别的提升,其中,反应型有机磷阻燃环氧树脂具有长期稳定的阻燃效果,同时能够保持原有环氧树脂基体的力学和热性能^[42]。

1.2.2.4 添加型阻燃剂阻燃环氧树脂

(1) 小分子阻燃剂

卢林刚等合成了新型树状小分子磷-溴阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯(FR)阻燃剂,如图 1.3 所示。进而制备了阻燃环氧树脂(EP)复合材料,利用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL94)、锥形量热(CONE)等方法研究 FR 对环氧树脂的阻燃性能及燃烧特性的影响。结果表明:当 FR 添加量为 30% 时,阻燃 EP 的 LOI 达到 29.4%,垂直燃烧通过 V-0 级,其 av-HRR、av-EHC、av-SEA 及 av-MLR 较未阻燃 EP 分别降低 87.5%、92.8%、90.8% 和 58.5%,呈现出良好的阻燃效果和抑烟性能。

Chen 等^[43]采用季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯(SPDPC)与二甘醇反应合成

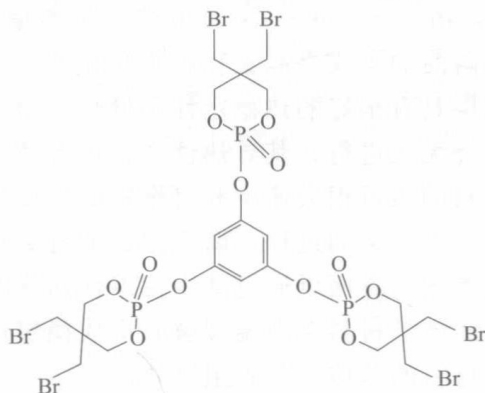


图 1.3 1,3,5-三(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯

了一种新型阻燃剂 BDSBPB，其能有效地改善 EP 的阻燃性能，含 18% 的 BDSBPB 的 EP 固化体系，LOI 达到 29.4%；垂直燃烧测试中，达到 V-0 级。热重（TGA）分析表明，含 BDSBPB 的 EP 在高温时具有较高的残炭含量，扫描电镜结果表明 EP 燃烧后生成了致密的炭层，这有助于保护炭层下的 EP。王会娅等合成了一种新型阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯基)苯。用此阻燃剂与聚磷酸铵组成的新型含磷阻燃剂（IFR）加入环氧树脂 E-44 中，制备了含磷阻燃环氧树脂体系，并对其阻燃性能及热性能进行研究，结果表明：新型 IFR 可有效提高环氧树脂的阻燃性。

目前，常用的磷系阻燃分子是含有 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲（DOPO）侧基的物质。钱小东采用改性的 DOPO 阻燃 EP，当磷含量为 1.5% 时，EP 的阻燃性能最佳。Wang^[44]采用 1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环 [2,2,2] 辛烷（PEPA）和三聚氯氰合成了一种新型磷系阻燃剂，添加 5% 的此种阻燃剂和 5% 的聚磷酸铵（APP）到 EP 中，阻燃级别达到 UL94 V-0 级。Caroline^[45]采用 APP 分别和八甲基硅氧烷、碳纳米管复配后阻燃 EP，结果表明 APP 和八甲基硅氧烷（OMPOSS）复配后会产生协同效应，而 APP 和碳纳米管（CNT）复配则产生明显的对抗效应。CNT 的加入使添加了 APP 的 EP 热释放速率峰值增大，而 OMPOSS 能使热释放速率峰值减小。Wang^[46]分别将 APP 和聚酰胺、金属化合物复配后阻燃 EP 添加 15% 的 APP 和 19.6% 的聚酰胺可使 EP 的 LOI 达到 32%，并达到 UL94 V-0 级。以上研究结果表明，利用有机化学方法合成一种新型的小分子阻燃剂，再将其单独或添加另一种协同剂加入到 EP 中，是提升 EP 阻燃性能的常规手段。

(2) 低聚物阻燃剂

为了改善小分子含磷阻燃剂与 EP 体系的相容性，进一步提高 EP 的阻燃性能。近年来，有文献报道了低聚物阻燃剂用于阻燃 EP 的研究。沈文通^[47]以乙二醇、乙基磷酸二乙酯和 P₂O₅ 为原料，合成一种低聚有机磷酸酯阻燃剂，其与