



论文

六苯氧基环三磷腈的热解及其对环氧树脂的阻燃机理

孙楠, 钱立军*, 许国志, 辛菲

北京工商大学材料科学与工程系, 北京 100048

*通讯作者, E-mail: qianlj@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2013-11-23; 接受日期: 2014-01-08; 网络版发表日期: 2014-05-05

doi: 10.1360/N032013-00062

摘要 采用极限氧指数仪和锥形量热仪测试了以六苯氧基环三磷腈(HPCP)阻燃环氧树脂的燃烧性能, 结果显示, 与纯环氧树脂相比, 阻燃环氧树脂的极限氧指数值(LOI)明显提高、热释放速率峰值(pk-HRR)和总热释放量(THR)明显下降、环氧树脂的点燃时间提前以及分解速度加快。采用热失重(TGA)、热重红外联用(TGA-FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和热裂解气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)研究了 HPCP 及其阻燃环氧树脂的热解路线和阻燃机理。结果表明, 在阻燃环氧树脂过程中, 一方面, HPCP 分子中的苯氧基团首先解离并发生歧化反应, 由此产生的苯氧基及其歧化产物的淬灭效应在环氧树脂中发挥气相阻燃作用, 剩余的磷腈环和苯基团会进一步裂解产生小分子碎片; 另一方面, 环氧树脂基体在 HPCP 的作用下提前分解, 产生了基于双酚 A 结构的大分子碎片并在 HPCP 裂解产物作用下加速炭化, 从而使更多的基体组分以残炭的形式被固定在凝聚相中, 提高了阻燃环氧树脂的残炭产率, 发挥了凝聚相阻燃作用。

关键词阻燃
六苯氧基环三磷腈
环氧树脂
热解路线
机理

1 引言

近年来, 随着人们对材料的环境安全性和综合应用性能的关注度逐渐提高, 新型无卤阻燃剂的设计制备和应用得到了迅速发展。这些新型无卤阻燃剂包括具有新化学结构的无卤阻燃剂^[1~3]和基于传统无卤阻燃剂的新型复配协效体系的复合型阻燃剂^[4~6]。在具有新化学结构的无卤阻燃剂中, 磷腈化合物由于具有环境友好、与聚合物相容性良好、阻燃性能优异等特性而备受关注^[7~11]。而磷腈化合物中的六苯氧基环三磷腈(HPCP, 图 1)则在阻燃领域最先被产业界接受^[7, 12]。

HPCP 分子结构中含有大量的芳环结构以及独

特的磷氮交替磷腈结构^[13, 14], 而这两种结构以及磷、氮元素的存在均会对被阻燃基材产生良好的阻燃作用^[15~17]。文献中报道, HPCP 单独用于特定聚合物时即具有良好的阻燃效果; 当将 HPCP 与其他无卤阻燃剂(如 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)复配用于阻燃环氧树脂(EP)时, 能产生协同阻燃效果并获得更高的阻燃效率^[18]。

虽然 HPCP 的阻燃效果已被前期的研究所证实, 但其阻燃机理仍未得到进一步的研究和分析。而细致剖析具有简单结构的 HPCP 的阻燃作用机理对于今后设计研究具有更高阻燃效率的磷腈类阻燃剂具有重要的参考意义。因此, 本文通过分析 HPCP 的热分解过程, 并对比 HPCP 阻燃环氧树脂和纯环氧

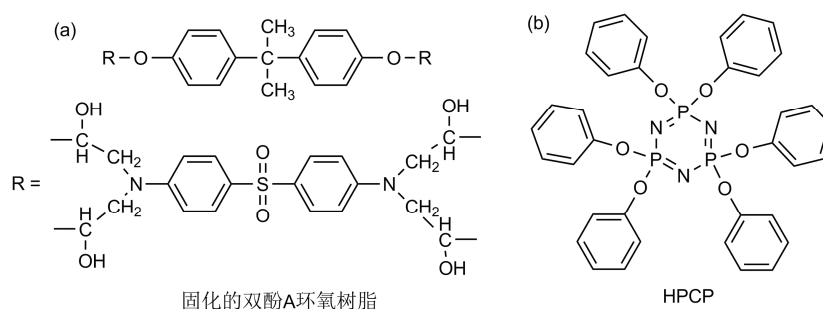


图1 固化的双酚 A 树脂(a)和 HPCP (b)的化学结构

树脂的热解路线, 来探索 HPCP 阻燃环氧树脂的作用机理, 并明确 HPCP 发挥阻燃作用的方式.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六苯氧基环三磷腈(HPCP, 工业级, 99%, 淄博蓝印化工有限公司, 中国); 环氧树脂(WSR618 (E-51), 南通星辰合成材料有限公司, 中国); 二氨基二苯基砷(DDS, 化学纯, CP, 国药集团化学试剂有限公司, 中国).

极限氧指数(LOI)根据 ASTM D 2863-97 标准测试程序, 通过氧指数测试仪(Fire Testing Technology, UK)进行测试, 测试误差范围 $\pm 5\%$; 锥形量热测试参考 ISO 5660 标准, 在 FTT0082 型锥形量热仪(Fire Testing Technology, UK)上进行测试, 平行测试 3 块样品, 测试误差比例范围 $\pm 3\%$; 热失重(TGA)分析采用 Q5000 IR 热失重分析仪(TA 公司, USA), 氮气气氛下, 从 50°C 升至 700°C , 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 每个样品重复测试 3 次, 误差比例范围为 $\pm 5\%$; 热重-红外联用(TGA-FTIR)采用 209F1 NETZSCH 热失重分析仪(德国)和 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(美国)进行测试, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛; 热解析气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)测试采用 GC/MSQP5050A (Shimadzu, Japan)进行测试, 进样口温度 250°C , 进样后 1 min 到达 50°C , 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C , GC/MS 的界面温度为 280°C , 裂解温度为 500°C ; X 射线光电子能谱(XPS)分析采用 PHI 5300X 射线光电子能谱仪(PE 公司, USA)对锥形量热仪测试后的残炭进行元素组成及化学状态的分析, 使用 $\text{MgK}\alpha$ 靶(1253.6 eV), 功率为 250 W .

2.2 阻燃环氧树脂样品 HPCP/EP 的制备

将环氧树脂加热至 185°C , 然后与 DDS、HPCP

混合并迅速搅拌均匀, 在 0.09 MPa 负压下对混合物进行除气后, 将混合物浇入模具中, 150°C 下固化 3 h, 再在 180°C 下固化 5 h, 制得样品(HPCP/EP). 样品组分比例为: E-51 树脂 100.0 g , DDS 30.0 g , HPCP 12.8 g ; 环氧树脂磷含量 1.20% .

2.3 纯环氧树脂样品 EP 的制备

将环氧树脂加热至 185°C , 然后与 DDS 混合并迅速搅拌均匀, 在 -0.09 MPa 负压下对混合物进行除气后, 将混合物浇入模具中, 150°C 下固化 3 h, 再在 180°C 下固化 5 h, 制得对照样品(EP). 样品组分比例为: E-51 树脂 100.0 g , DDS 30.0 g .

3 结果与讨论

3.1 HPCP 对环氧树脂阻燃性能的影响

通过对比 HPCP 阻燃的环氧树脂和纯环氧树脂固化物的极限氧指数值(LOI)发现(图 2), HPCP 阻燃环氧树脂的 LOI 值得到了明显提高, 从 22.5% 提升至 29.4% ; 进一步对比阻燃环氧树脂和纯环氧树脂固化物的锥形量热仪数据, 其热释放速率的峰值降低幅度达 47.8% , 总热释放量从纯环氧树脂的 $98.9\text{ MJ}/\text{m}^2$ 下降到阻燃 HPCP/EP 的 $60.0\text{ MJ}/\text{m}^2$, 点燃时间从纯环氧树脂的 70 s 提前到 HPCP/EP 样品的 51 s . 综上所述, 确定 HPCP 具有以下作用: 点燃时间的提前证实, HPCP 促进了环氧树脂固化物的提前分解; LOI 值、热释放速率峰值和总热释放量的减少证实, HPCP 提高了环氧树脂的阻燃性能, 并有效地减小了环氧树脂燃烧分解的强度.

3.2 HPCP 对环氧树脂热稳定性能的影响

从热失重的测试结果(图 3)可以看出, HPCP 分子

的初始分解温度为 238℃, EP 的初始分解温度为 378℃, 添加了 HPCP 的 EP 样品初始分解温度为 275℃, 即 HPCP 的添加导致环氧树脂基体的加速分解. 在纯 EP 初始分解的温度(378℃), HPCP/EP 样品已分解超过 36%, HPCP 对促进 EP 基体加速分解的效果明显. 同时, 样品 HPCP/EP 在 700℃时的残炭量明显大于纯 EP 和 HPCP 在该温度下的残炭产率, 这表明 HPCP 可以有效地与环氧树脂基体形成成炭体系, 并共同作用来提高残炭产率, 这有助于减少基体树脂分解成气相可燃物的数量, 降低燃烧的热释放量; 并且由于残炭对热、氧和可燃性气体的阻隔作用, 进一步降低了基体的燃烧强度. 该结果与锥形量热仪的结果一致. 基于上述检测, HPCP 对环氧树脂的阻燃效果主要体现在两个方面: (1) 引发基体提前和加速分解; (2) 与基体形成成炭体系. HPCP 还具有气相阻燃效应, 这将在后续研究中进一步讨论.

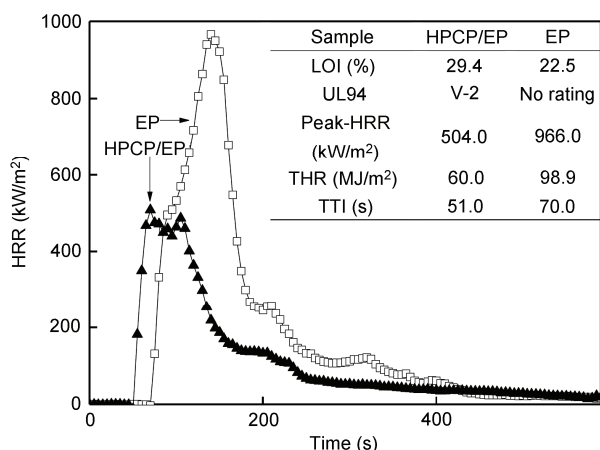


图2 环氧树脂样品的热释放速率曲线及相关测试数据

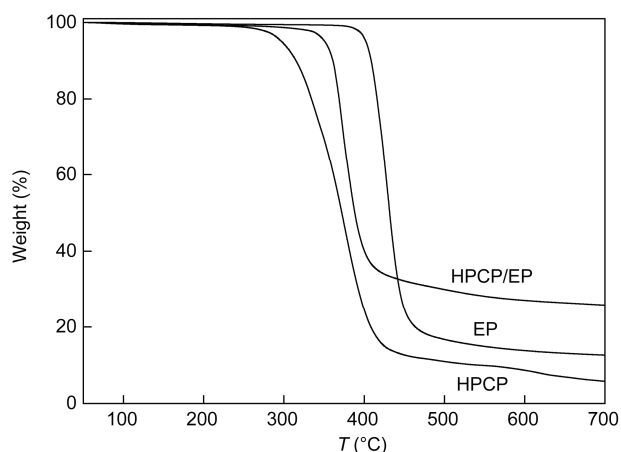


图3 HPCP、HPCP/EP 和 EP 样品的热失重曲线

3.3 HPCP 的热解路线

为进一步探究 HPCP 对环氧树脂的阻燃路径, 本文采用 Py-GC/MS 对 HPCP、HPCP/EP 以及 EP 进行分析, 以解析 HPCP 阻燃环氧树脂的机理^[7, 19].

为了充分了解 HPCP 对环氧树脂的阻燃机理, 首先需要掌握 HPCP 在高温时的热裂解过程, 以得到 HPCP 分子的热解路线. 从 HPCP 热解产物的气相色谱测试曲线(图 4)中可以看出, 在 HPCP 的热解过程中仅出现了 8.858、5.808、2.917 和 1.825 min 4 个保留时间的分子碎片峰, 由于保留时间 2.917 和 1.825 min 时为极小的分子碎片峰, 因此, 文中仅选取保留时间为 8.858 和 5.808 min 的质谱图进行分析来确定 HPCP 阻燃 EP 的作用路径.

保留时间为 8.858 min 的质谱数据(图 5(a))中显示, 最大的核质比(m/z)为 94, 依据 HPCP 的分子结构和其后裂解的小分子碎片 m/z 可以判断, 该裂解分子

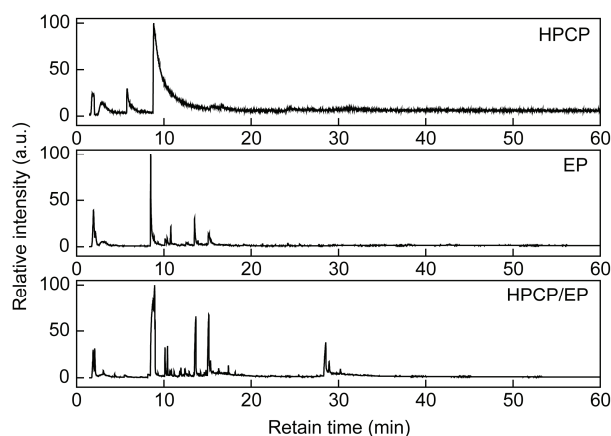


图4 HPCP、HPCP/EP 和 EP 样品的 Py-GC/MS 曲线

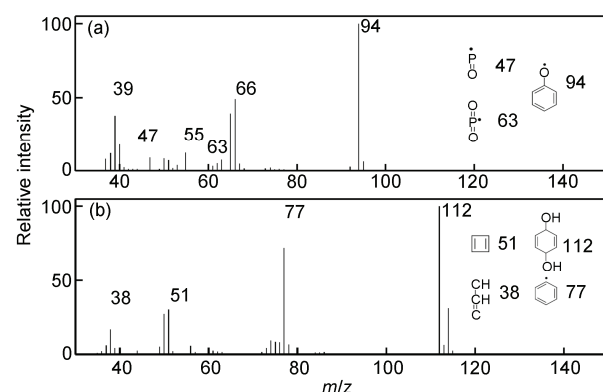


图5 保留时间为 8.858 (a) 和 5.808 min (b) 的 HPCP 样品的 MS 曲线及特征谱峰的可能结构

碎片为苯氧自由基结构; m/z 为 47 和 63 处峰为 PO 和 PO_2 结构的碎片, 为磷腈环结构分解的产物; m/z 为 66 和 39 处峰为苯环断裂后的不饱和碳链碎片. 保留时间为 5.808 min 的质谱数据(图 5(b))显示, 两个最大的 m/z 分别为 112 和 77, 且这两个峰值强度很高, 可以确定其是由于苯氧自由基不够稳定, 在高温下发生歧化反应所形成的苯自由基(m/z 77)和对苯酚结构(m/z 112); 上述结构继续裂解, 则产生 m/z 51 和 77 处的苯环裂解分子碎片峰.

综合对图 5 的分析结果, HPCP 分子的热解路线变得清晰, 即 HPCP 的热解路线分为两部分: (1) 苯氧基团由于磷氧键的断裂从六苯氧基环三磷腈分子上解离, 然后发生歧化反应产生对苯酚和苯环等结构并进一步分解; (2) 磷腈环在高温下发生裂解产生 PO 和 PO_2 小分子碎片. 其热解路线如图 6 所示. 所有高温裂解产生的苯氧基及其歧化产物和磷氮化合物均具有淬灭燃烧的气相自由基作用, 并促进了凝聚相的成炭效果.

3.4 HPCP 对环氧树脂热解路径的影响

从图 4 中 EP 和 HPCP/EP 的气相色谱曲线可以发现, 两条曲线的主要区别出现在保留时间为 30 min 左右的 3 个峰以及保留时间为 10~15 min 的 3 个峰. 其中在 30 min 左右的峰是样品 HPCP/EP 的特有峰, 为添加阻燃剂 HPCP 后新出现的峰, 所以是研究 HPCP 对环氧树脂热解路线影响的重点. 另外, 在 10~15 min 内出现的 3 个峰, 在 EP 和 HPCP/EP 中均存在, 但在 HPCP/EP 中其丰度有了明显升高, 这也是由阻燃剂 HPCP 的加入所引起.

保留时间为 30 min 左右的 3 个峰的质谱数据(图 7)中, 最大核质比分别为 266、252 和 228, 依次减小了 14 和 24. 结合其保留时间较接近, 推断其为一分子碎

片的连续热裂解, 或是由结构类似的一系列分子碎片所形成. 其中保留时间为 30.2 min 的 m/z 最大(266), 结合测试结果和环氧树脂的分子结构特点, 其分子式的推断结果如图 7(c)所示, 是环氧树脂基体裂解产生的含双酚 A 结构的大分子碎片, 而图 7(a, b)则由图 7(c)进一步裂解产生, 图 7(a)更被明确为双酚 A 分子碎片. 该结果表明, HPCP 的存在使得基体树脂的热解路线发生了变化, 即在较低温度时, HPCP 先于基体树脂发生热解, 产生各类活性自由基碎片并诱导基体树脂降解. 由于诱导基体树脂分解时的温度较低, 很多基体树脂中的化学键未能断裂, 从而产生了较大的分子碎片. 这些较大的含有苯环的分子碎片对于残炭的形成有重要的贡献, 它们易于与 HPCP 裂解产生的苯氧基碎片以及一些含磷氮元素的碎片相作用, 并最终可能成为基体树脂残炭的一部分.

图 8 所示为保留时间约为 15 min 的 HPCP/EP 和 EP 的质谱对比图. 结果表明, 二者的质谱图结果相似, 即它们具有相同或相似的分子结构. 此外, 从图 4 中可以发现, HPCP 的加入使得 HPCP/EP 中该结构(保留时间为 15~16 min)的丰度变大. 这主要是因为基体在高温裂解时通常会产生该类结构, 而 HPCP 则促进了基体树脂更大量地产生了这样一批大的分子碎片. 在 10~15 min 保留时间内的另外两个峰的结构也与保留时间 15 min 处的结果类似, 因此不再讨论. 而这类含有苯氧自由基结构的产生一方面有助于残炭的形成, 另一方面也有利于对燃烧过程中自由基的淬灭, 阻断燃烧的链式反应, 从而提高环氧树脂的阻燃性能.

3.5 阻燃环氧树脂的热重红外联用分析

为了进一步研究阻燃环氧树脂的热解路线, 采用热重红外联用对热解过程的气体产物进行红外表

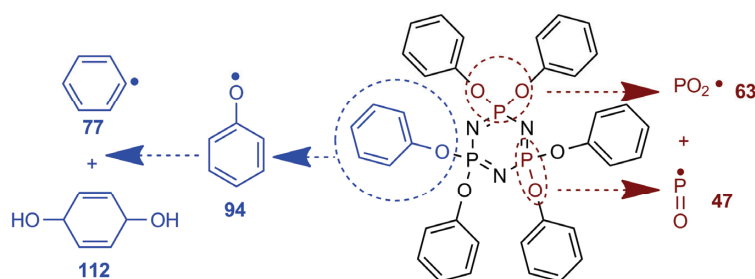


图 6 HPCP 的热解路径

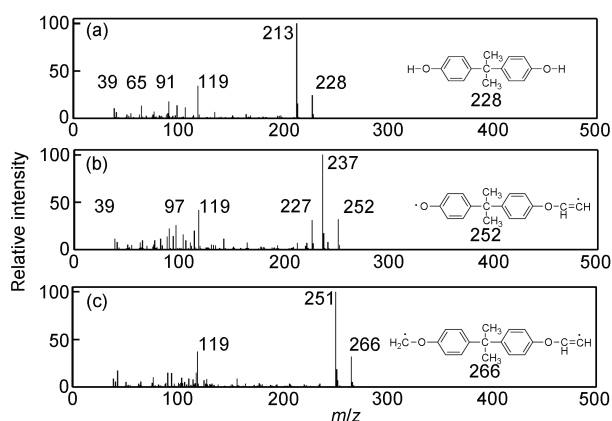


图 7 保留时间为 28.508 (a)、28.925 (b) 和 30.217 min (c) 的 HPCP/EP 样品的 MS 曲线及特征峰的可能结构

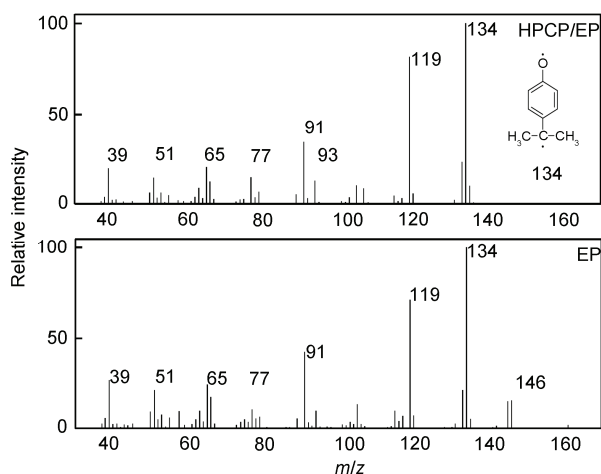


图 8 保留时间为 15~16 min 的 HPCP/EP 和 EP 样品的 MS 图谱

征, 考察了温度升高过程中基材中气体组分的释放情况^[7, 20]. 纯环氧树脂 EP 与 HPCP/EP 的 3D FTIR 曲线在 3648 和 3057 cm^{-1} 位置均出现明显的吸收峰(图

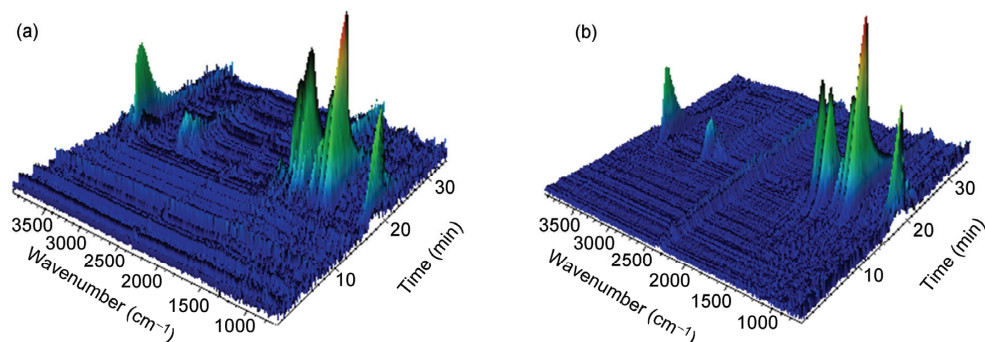


图 9 EP (a) 和 HPCP/EP (b) 热重裂解气体的 3D 红外谱图

9), 这两处吸收峰分别为典型的酚类化合物结构中的酚羟基氢和苯环氢特征吸收峰. 经对比发现, EP 中这两个位置的吸收峰相对较高, 而 HPCP/EP 则略低, 因此, 可以认为, HPCP 的加入使环氧树脂在分解过程中更多将酚类碎片固定在了凝聚相中, 形成了残炭; 另一方面, 1602 和 1509 cm^{-1} 处吸收峰分别代表芳香结构的 C=C 振动, 加入 HPCP 后, 吸收峰的强度明显降低, 且其降低幅度明显高于酚类化合物的降低幅度, 表明热失重挥发物中具有芳香结构的分子碎片数量明显减少, 即 HPCP 抑制了基体树脂中芳香结构的气化释放, 这进一步证明, HPCP 具有促进基体成炭的作用.

3.6 阻燃环氧树脂的 X 射线电子能谱分析

HPCP/EP 样品燃烧所得残炭的 X 射线光电子能谱测试数据如图 10 所示. 由于样品的残炭经过了混合研磨, 因此, 该残炭元素组成能够代表全部残炭平均的元素组成. 从图 10 可以发现, 残炭中磷元素的含量上升, 磷元素在样品总质量的百分比由 HPCP/EP 样品配方中的 1.20 wt% 上升至燃烧后残炭中的 5.8 wt%; 同时, 在残炭中还含有 4.8 wt% 的氮元素和 20.0 wt% 的氧元素, 表明在燃烧过程中大量的氮、氧元素存留在了凝聚相中. 结合凝聚相中磷、氮和氧元素中质量比的上升和阻燃环氧树脂样品残炭量的提高, 可以推断, HPCP 在热解过程中释放出的 PO 和 PO_2 小分子碎片有效促进了基体树脂的成炭, 形成了含有较多磷、氮和氧元素的碳层, 进而提高了阻燃环氧树脂样品的阻燃性能.

3.7 HPCP 阻燃环氧树脂的作用机理

综合以上分析可以清晰地掌握由于 HPCP 存在所引起的环氧树脂热降解路径的改变, 并得到 HPCP

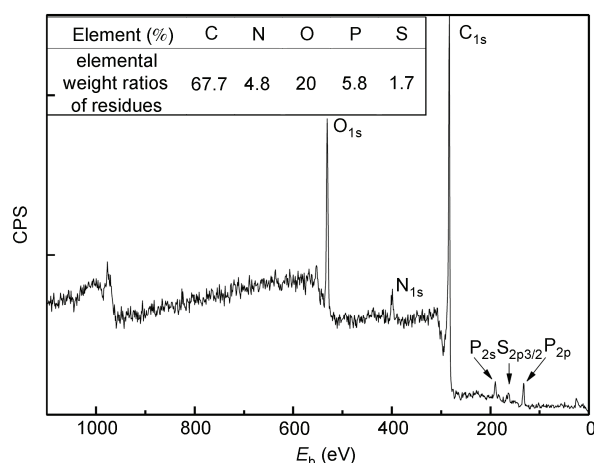


图 10 HPCP/EP 样品残炭的 XPS 曲线

阻燃环氧树脂的作用机理. 受热后, HPCP 在 238℃ 首先开始分解, 释放苯氧基自由基和其他含磷分子碎片, 并引发环氧树脂的加速分解. 但由于分解温度较低, 基材所得到的热量不足以破坏双酚 A 的分子结构, 所以产生了以双酚 A 结构为主体的大分子碎片. 这些大分子碎片在苯氧基及歧化反应产物以及含磷分子碎片的共同作用下, 被淬灭和结合, 形成富含芳基的稳定残炭, 并进一步减少热量对基材的辐射, 减少基体的分解并减少可燃性气体的释放, 从而降低整个热分解过程的热释放强度和数量. 而一部分苯

氧基及其歧化产物仍将会被释放到气相中, 发挥其淬灭自由基、终止燃烧链式反应的作用, 也减少了可燃性气体燃烧反应的发生, 减少了热量的释放. 因此, HPCP 分别从气相和凝聚相两个方面共同发挥了阻燃作用.

4 结论

将 HPCP 应用于阻燃由 DDS 固化的环氧树脂 E-51, 可以明显提高环氧树脂的 LOI 值、降低热释放速率峰值、总热释放量并提高残炭产率.

这是由于 HPCP 在受热后首先开始分解, 产生苯氧基自由基和其他含磷分子碎片, 从而诱导环氧树脂基体加速分解释放以双酚 A 结构为主体的大分子碎片, 并导致其基体分解温度和点燃时间明显提前; HPCP 通过苯氧基自由基和其他含磷分子碎片淬灭和结合基体释放的大分子碎片, 能够减少环氧树脂基体向气相分解释放可燃性物质的数量, 更多地形成富含芳基的残炭, 从而降低整个热分解过程的热释放强度和数量. 而 HPCP 产生的一部分苯氧基及其歧化产物仍将被释放到气相中, 发挥其淬灭和抑制可燃性自由基燃烧反应的作用, 降低燃烧的强度和减少热量的释放. 基于此, 可以认为, HPCP 分别从气相和凝聚相两个方面共同来发挥阻燃作用.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51103002, 21374003)、北京工商大学青年教师科研启动基金(QNJ 2011-31)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Hu XP, Guo YY, Chen L, Wang XL, Li LJ, Wang YZ. A novel polymeric intumescent flame retardant: synthesis, thermal degradation mechanism and application in ABS copolymer. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 1772–1778
- Liu YL, Chang GP, Wu CS. Halogen-free flame retardant epoxy resins from hybrids of phosphorus- or silicon-containing epoxies with an amine resin. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 1071–1077
- Zhang WC, Li XM, Yang RJ. Blowing-out effect in epoxy composites flame retarded by DOPO-POSS and its correlation with amide curing agents. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 1314–1324
- Lu CX, Wang J, Chen L, Fu Q, Cai XF. The effect of adjuvant on the halogen-free intumescent flame retardant ABS/PA6/SMA/APP blend. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 1552–1560
- Thirumal M, Khastgir D, Nando GB, Naik YP, Singha NK. Halogen-free flame retardant PUF: effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 1138–1145
- Zhang SQ, Li B, Lin M, Li QF, Gao SL, Yi W. Effect of a novel phosphorus-containing compound on the flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122: 3430–3439
- Qian LJ, Ye LJ, Qiu Y, Qu SR. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin. *Polymer*, 2011: 5486–5493

- 8 Lan YH, Li DH, Yang RJ, Liang WS, Zhou LX, Chen ZW. Computer simulation study on the compatibility of cyclotriphosphazene containing aminopropylsilicone functional group in flame retarded polypropylene/ammonium polyphosphate composites. *Compos Sci Technol*, 2013, 88: 9–15
- 9 Liu R, Wang XD. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 617–624
- 10 Mathew D, Nair CR, Ninan KN. Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal- and flame-retardant characteristics. *Polym Int*, 2000, 49: 48–56
- 11 Gouri ME, Bachiri AE, Hegazi SE, Rafik M, Harfi AE. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 2101–2106
- 12 Levchik GF, Grigoriev YV, Balabanovich AI, Levchik SV, Klatt M. Phosphorus-nitrogen containing fire retardants for poly(butylenes terephthalate). *Polym Int*, 2000, 49: 1095–1100
- 13 Schrogel P, Hoping M, Kowalsky W, Hunze A, Wagenblast G, Lennartz C, Stroehriegl P. Phosphazene-based host materials for the use in blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2011, 23: 4947–4953
- 14 Jung JH, Kmecko T, Claypool CL, Zhang HM, Wisian-Neilson P. Synthesis and characterization of sulfur-containing nongeminal cyclic and polymeric alkylarylphosphazenes. *Macromolecules*, 2005, 38: 2122–2130
- 15 Qian LJ, Ye LJ, Xu GZ, Liu J, Guo JQ. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 1118–1124
- 16 Ren H, Sun JZ, Wu BJ, Zhou QY. Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 956–961
- 17 陈英红, 刘渊, 王琪. 反应性挤出加工制备无卤阻燃高分子材料. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 644–649
- 18 Hu Y, Fan WC, Wang QA, Kawamura T, Koseke N, Akutsu Y, Tamura M. Study on gas phase long-lived radicals in combustion of polyurethane modified by phosphazene. *Prog Nat Sci*, 1999, 9: 103–108
- 19 Zhu P, Sui SY, Wang B, Sun K, Sun G. A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2004, 71: 645–655
- 20 Feng J, Hao JW, Du JX, Yang RJ. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 605–614

Pyrolysis of hexa-phenoxy-cyclophosphazene and its flame retardant mechanism to epoxy resin

SUN Nan, QIAN LiJun^{*}, XU GuoZhi, XIN Fei

Department of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

^{*}Corresponding author (email: qianlj@th.btbu.edu.cn)

Abstract: The flame retardant properties of the epoxy resin thermosets incorporated with hexa-phenoxy-cyclophosphazene (HPCP) were investigated via limited oxygen index (LOI) and cone calorimeter. The results show that the LOI value increased, the peak of heat release rate (pk-HRR) and total heat release (THR) decreased, the time to ignition are shortened, the temperature of onset degradation are reduced and the pyrolysis velocity of HPCP/EP thermoset are accelerated compared with that of pure epoxy resin thermoset. The pyrolysis route and mechanism of HPCP and the epoxy resin thermoset were explored via analysis of the thermogravimetric analysis (TGA), the real time fourier transform infrared spectra (FTIR), TGA/infrared spectrometry (TGA-FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and pyrolysis-gas chromatography mass/spectrometry (Py-GC/MS). The pyrolysis route of HPCP is that the phenoxy fragments were dissociated from HPCP firstly, then carried on a disproportionation reaction and subsequently the cyclotriphosphazene and benzene ring from HPCP were pyrolyzed to some smaller fragments. Meanwhile, the flame-retardant epoxy resin thermoset was decomposed earlier under the existence of HPCP and the decomposed fragments interacted with the fragments from HPCP and then the more char was produced. Therefore, the phenoxy free radical and its disproportionated products exert the gaseous-phase flame-retardant effect and the promotion on charring of matrix implies the condensed-phase flame-retardant effect.

Keywords: flame retardant, hexa-phenoxy-cyclophosphazene, epoxy resin, pyrolysis route, mechanism