

学校编码: 10384  
学号: 20720141150113

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

### 含磷硅钛复配体系阻燃环氧树脂的研究 Study on the flame retardancy of epoxy resins modified by mixed flame retardants containing phosphorus, silicon and titanium

刘永洲

指导教师姓名: 曾碧榕 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年 05月

论文答辩日期: 2017年 05月

学位授予日期: 2017年 06月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017年 05月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

在研究开发无卤、低毒、高效阻燃剂的趋势下，多元素协同阻燃已引起研究者的广泛关注。众所周知，含磷、硅的阻燃剂是公认的绿色阻燃剂，而路易斯酸金属在热氧活化下可以催化聚合物成炭，从而达到阻燃效果。故本文以磷、硅、钛三元素为基础，通过化学合成和复配方法，构筑三种阻燃体系，用以制备多元素协同的阻燃环氧树脂。本文主要研究工作如下：

首先，采用  $\text{NH}_2\text{-POSS}$ 、DOPO 和多聚甲醛为原料，通过经典的 Kabachnik-Fields 反应一步法制备了含磷、硅化合物 POSS-bisDOPO，然后将其与钛酸酯 TBT 复配作为环氧树脂阻燃剂，并进一步构筑了含有磷、硅、钛的多元素阻燃环氧体系。一方面通过 NMR、FTIR 和 MS 对 POSS-bisDOPO 结构进行表征，证明了目标分子的成功合成。另一方面研究阻燃剂对环氧树脂阻燃性能、热性能和机械性能的影响，并初步探讨了其阻燃机理。实验结果表明，燃烧过程和热降解过程中磷硅钛之间具有一定的协同作用。TBT/POSS-bisDOPO 复配阻燃剂可以有效提升环氧树脂的阻燃性能，当 TBT 与 POSS-bisDOPO 的添加量均为 5 wt% 时，LOI 值从 26.3% 提升到 31.0%，UL-94 燃烧等级达到 V-0 级，热释放速率峰值和总热释放量分别降低至 28.4 W/g 和 1.7 kJ/g。TGA 实验结果说明 TBT/POSS-bisDOPO 复配阻燃剂的引入可以增加环氧树脂残炭量，降低基体热分解速率，从而提升环氧树脂的热稳定性。通过对燃烧和热降解残炭的分析，发现 TBT/POSS-bisDOPO 复配改性的环氧树脂体系的残炭具有一个蜂窝状的内层结构和一个磷、硅聚集的连续致密的外层结构，且主要由芳香结构、Si-O-Si 结构和磷氧化物组成，这种稳定的炭层结构可以作为一种物理保护层附着在基体上，阻隔热氧向基体内部传递，减小材料的烧蚀程度，从而提升环氧树脂的阻燃性能。DMA 和三点弯曲实验结果显示，TBT 和 POSS-bisDOPO 的引入没有降低环氧树脂的机械性能。总而言之，TBT/POSS-bisDOPO 复配改性环氧树脂，不仅有效提升了环氧树脂的阻燃性能和热稳定性能，还保持了环氧树脂优异的机械性能。

其次，以 POSS-triOH 和钛酸异丙酯为原料，通过“顶点-盖帽”反应将金属钛元素以共价键引入 POSS 笼型结构中合成金属杂化 POSS (Ti-POSS)，并与乙醇胺通过酯交换反应合成了氨基修饰的 Ti-POSS (POSS-Ti-ETA)，以期望提高 POSS 与环氧基体相容性，采用 NMR 和 FTIR 对 POSS-Ti-ETA 结构进行表征，证明了

目标分子的成功合成。然后将其与 DOPO 复配来改性环氧树脂，构筑了一种含有磷硅钛的多元素阻燃环氧体系。燃烧实验结果表明，这种金属杂化 POSS 相对于普通同类型 POSS 具有更好的阻燃效果。金属杂化 POSS 与 DOPO 复配来改性环氧时，在燃烧和热降解过程中磷硅钛之间具有一定的协同作用，可以更好的提升环氧树脂的阻燃性能。当 POSS-Ti-ETA 与 DOPO 的添加量均为 5 wt% 时，LOI 值从 25.2% 提升到 32.7%，UL-94 燃烧等级达到 V-0 级。TGA 结果表明，POSS-Ti-ETA/DOPO 复配改性环氧树脂可以显著提升残炭量，降低基体热分解速率，从而提升环氧树脂的热稳定性。通过对环氧树脂燃烧和热降解残炭的分析，发现 POSS-Ti-ETA/DOPO 复配改性的环氧树脂的残炭具有一个蜂窝状的内层结构和一个磷、硅聚集的连续致密的外层，且主要由芳香结构、Si-O-Si 结构和磷氧化合物组成，这种稳定的炭层结构可以作为一种物理保护层附着在基体上，阻隔热氧向基体内部传递，减少材料的烧蚀，从而提升环氧树脂的阻燃性能。DMA、三点弯曲实验和冲击试验结果显示，POSS-Ti-ETA/DOPO 复配可以增强环氧树脂机械性能。

最后，我们以  $\text{NH}_2$ -POSS、钛酸异丙酯、DOPO 以及多聚甲醛为原料，先通过“顶点打开”和“顶点盖帽”反应合成了金属杂化的  $\text{NH}_2$ -POSS-Ti，然后通过经典的 Kabachnik-Fields 反应一步法制备了同时含有磷、硅、钛的金属杂化含磷阻燃剂 Ti-POSS-bisDOPO，以期望用于环氧树脂，构筑另一种含有磷硅钛的多元素阻燃环氧体系。通过 NMR、FTIR 和 MS 对化合物结构进行表征，证明成功合成了目标阻燃剂分子。

**关键词：**环氧树脂；无卤；阻燃；协同作用；有机钛酸酯

## Abstract

The development of halogen-free, low toxicity and high effective flame retardant has attracted wide attention in the last few decades. The flame retardant containing phosphorus and silicon is recognized as a green flame retardant, while Lewis acid metal can catalyze the formation of char to achieve flame retardant effect. Based on three elements of phosphorus, silicon and titanium, a series of flame retardants were designed and synthesized, and several kinds of flame retardant epoxy resin composites containing phosphorus-silicon-titanium were constructed. The main work of this paper is as follows:

Firstly, we used  $\text{NH}_2$ -POSS, DOPO and paraformaldehyde as raw materials to synthesize POSS-bisDOPO consisting of one POSS and two unit of DOPO through a classic Kabachnik-Fields reaction. And then, it was used as co-additive with tetrabutyl titanate (TBT) to construct a multi-element flame retardant epoxy system. The structure of POSS-bisDOPO was characterized by NMR, FTIR and MS. The flame retardancy, thermal and mechanical properties of epoxy composites were studied. The experimental results showed that there is a synergistic effect of phosphorus-silicon-titanium in the process of polymer combustion and thermal degradation. When the added TBT and POSS-bisDOPO had a same amount of 5 wt%, the LOI value increased from 26.3% (pure epoxy) to 31.0% (composite), UL-94 ratings up to V-0 and the peak heat release rate and total heat release were reduced to 28.4 W/g and 1.7 kJ/g, respectively. TGA showed that the introduction of TBT/POSS-bisDOPO can increase the amount of residual char and reduce the thermal decomposition rate of the matrix resin, thus enhancing the thermal stability of epoxy resin. Based on the analysis of residual char of epoxy resin during combustion and thermal degradation, it was found that residual char of TBT/POSS-bisDOPO modified epoxy resin had an alveolate inner layer and continual compact outer layer of phosphorus and silicon accumulation. The stable char can be attached to the matrix as a kind of physical protective layer, blocking the transfer of the thermal oxygen to the matrix resin, reducing the ablation of the material, so as to enhance the flame



retardancy of epoxy resin. DMA and three-point bending test results showed the mechanical property of the EP composites had no decline. In a word, The flame retardant of TBT/POSS-bisDOPO not only improved the flame retardancy and thermal stability of epoxy resin, but also maintained the excellent mechanical properties of epoxy resin.

Secondly, we used POSS-triOH and isopropyl titanate as raw materials to synthesize metal hybrid POSS (Ti-POSS) through a corner-capping reaction. Amino modified POSS-Ti-ETA was synthesized by the transesterification reaction with ethanolamine in order to improve the compatibility between POSS and epoxy matrix. The structure of POSS-Ti-ETA was characterized by NMR and FTIR. It was used as co-additive with DOPO to construct a multi-element flame retardant epoxy system. The experimental results showed that this kind of metal hybrid POSS had better flame retardant effect than POSS. When the added POSS-Ti-ETA and DOPO had a same amount of 5 wt%, the LOI value increased from 25.2% to 32.7% and UL-94 ratings reached V-0. TGA showed that the introduction of POSS-Ti-ETA/DOPO can increase the amount of residual char and reduce the thermal decomposition rate of the matrix resin, thus enhancing the thermal stability of epoxy resin. After combustion and thermal degradation, the residue char can be attached to the matrix as a kind of physical protective layer, blocking the penetration of thermal and oxygen to the matrix resin, reducing the ablation of material. DMA, three point bending test and impact test results showed that POSS-Ti-ETA/DOPO can enhance the mechanical properties of epoxy resin composites.

Finally, metal hybrid POSS containing phosphorus (Ti-POSS-bisDOPO) was synthesized by three steps including corner-opening reaction, corner-capping reaction and Kabachnik-Fields reaction. The structure was identified by NMR, FTIR and MS.

**Key word:** Epoxy resin, flame-retardant, halogen-free, synergism, organotitanate

## 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 环氧树脂概述 .....	1
1.2 环氧树脂阻燃研究的意义 .....	1
1.3 环氧树脂阻燃技术.....	1
1.3.1 聚合物燃烧过程.....	2
1.3.2 聚合物的阻燃机理 .....	2
1.4 阻燃剂分类 .....	3
1.4.1 磷系阻燃剂 .....	3
1.4.2 硅系阻燃剂 .....	6
1.4.3 氮系阻燃剂 .....	8
1.4.4 无机化合物阻燃剂 .....	9
1.4.5 多元素协同阻燃剂 .....	9
1.5 本课题的提出和研究内容 .....	16
参考文献.....	17
<b>第二章 钛酸酯/POSS-bisDOPO 复配阻燃改性环氧树脂研究</b> .....	<b>24</b>
2.1 引言 .....	24
2.2 实验部分.....	24
2.2.1 实验原料 .....	24
2.2.2 实验仪器 .....	25
2.2.3 阻燃剂 POSS-bisDOPO 的合成.....	25
2.2.4 TBT/ POSS-bisDOPO/EP 固化物的制备 .....	26
2.2.5 测试表征方法.....	26
2.3 结果与讨论 .....	28
2.3.1 POSS-bisDOPO 的结构表征 .....	28
2.3.2 TBT/POSS-bisDOPO/EP 固化物热性能分析.....	31
2.3.3 TBT/POSS-bisDOPO/EP 固化物阻燃性能分析.....	36
2.3.4 TBT/POSS-bisDOPO/EP 固化物残炭分析 .....	38
2.3.5 TBT/POSS-bisDOPO/EP 固化物形貌分析 .....	42
2.3.6 TBT/POSS-bisDOPO/EP 固化物机械性能分析.....	43
2.4 本章小结.....	44
参考文献.....	45
<b>第三章 POSS-Ti-ETA/DOPO 复配阻燃改性环氧树脂研究</b> .....	<b>47</b>
3.1 引言 .....	47
3.2 实验部分.....	47
3.2.1 实验原料 .....	47
3.2.2 实验仪器 .....	47
3.2.3 阻燃剂 POSS-Ti-ETA 的合成.....	47
3.2.4 POSS-Ti-ETA /DOPO/EP 固化物的制备 .....	48
3.2.5 测试及表征方法.....	49

<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>49</b>
3.3.1 POSS-Ti-ETA 的结构表征 .....	49
3.3.2 POSS-Ti-ETA 的热稳定性表征 .....	53
3.3.3 POSS-Ti-ETA/DOPO/EP 固化物的热性能分析 .....	53
3.3.4 POSS-Ti-ETA/DOPO/EP 固化物的阻燃性能分析 .....	60
3.3.5 POSS-Ti-ETA/DOPO/EP 固化物残炭分析 .....	61
3.3.6 POSS-Ti-ETA/DOPO/EP 固化物的机械性能分析 .....	66
<b>3.4 本章小结</b> .....	<b>68</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>69</b>
<b>第四章 金属钛杂化含磷 POSS 的合成</b> .....	<b>71</b>
<b>4.1 引言</b> .....	<b>71</b>
<b>4.2 实验部分</b> .....	<b>71</b>
4.2.1 实验原料 .....	71
4.2.2 实验仪器 .....	71
4.2.3 金属钛杂化 POSS (NH <sub>2</sub> -POSS-Ti) 的合成 .....	71
4.2.4 金属钛杂化含磷 POSS (Ti-POSS-bisDOPO) 的合成 .....	73
4.2.5 测试及表征方法 .....	73
<b>4.3 结果与讨论</b> .....	<b>73</b>
4.3.1 NH <sub>2</sub> -POSS-Ti 的结构表征 .....	73
4.3.2 Ti-POSS-bisDOPO 的结构表征 .....	78
<b>4.4 本章小结</b> .....	<b>82</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>82</b>
<b>第五章 全文总结</b> .....	<b>84</b>
<b>作者在读期间科研成果简介</b> .....	<b>86</b>
<b>致谢</b> .....	<b>87</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter One Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Overview of epoxy resin</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Significance of study on flame retardant of epoxy resin</b> .....	<b>1</b>
<b>1.3 Flame retardant technology of epoxy resin</b> .....	<b>1</b>
1.3.1 Combustion process of polymer .....	2
1.3.2 Flame retardant mechanism of polymer .....	2
<b>1.4 Classification of flame retardant</b> .....	<b>3</b>
1.4.1 Phosphorus-containing flame retardant .....	3
1.4.2 Silicon-containing flame retardant.....	6
1.4.3 Nitrogen-containing flame retardant.....	8
1.4.4 Inorganic compound flame retardant .....	9
1.4.5 Multi-elements synergistic flame retardant .....	9
<b>1.5 Proposal and contents of this study</b> .....	<b>16</b>
<b>References</b> .....	<b>17</b>
<b>Chapter Two Study on flame retardant modified epoxy resin through TBT/POSS-bisDOPO flame retardant</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2 Experimental part</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 Experimental raw materials.....	24
2.2.2 Experimental instrument .....	25
2.2.3 Synthesis of flame retardant of POSS-bisDOPO.....	26
2.2.4 Preparation of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP .....	26
2.2.5 Characterization and measurement .....	26
<b>2.3 Results and discussion</b> .....	<b>28</b>
2.3.1 Structural characterization of POSS-bisDOPO.....	28
2.3.2 Thermal performance analysis of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP.....	31
2.3.3 Flame retardancy analysis of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP.....	36
2.3.4 Residual char analysis of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP .....	38
2.3.5 Morphology analysis of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP .....	42
2.3.6 Mechanical properties analysis of cured EP of TBT/POSS-bisDOPO/EP.....	43
<b>2.4 Summary of this Chapter</b> .....	<b>44</b>
<b>References</b> .....	<b>45</b>
<b>Chapter Three Study on flame retardant modified epoxy resin through POSS-Ti-ETA/DOPO flame retardant</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2 Experimental part</b> .....	<b>47</b>
3.2.1 Experimental raw materials.....	47
3.2.2 Experimental instrument .....	47
3.2.3 Synthesis of flame retardant of POSS-Ti-ETA .....	47

3.2.4 Preparation of cured EP of POSS-Ti-ETA/DOPO/EP .....	48
3.2.5 Characterization and measurement .....	49
<b>3.3 Results and discussion .....</b>	<b>49</b>
3.3.1 Structural characterization of POSS-Ti-ETA .....	49
3.3.2 Thermal performance characterization of POSS-Ti-ETA .....	53
3.3.3 Thermal performance analysis of cured EP of POSS-Ti-ETA/DOPO/EP.....	53
3.3.4 Flame retardancy analysis of cured EP of POSS-Ti-ETA/DOPO/EP .....	60
3.3.5 Residual char analysis of cured EP of POSS-Ti-ETA/DOPO/EP .....	61
3.3.6 Mechanical properties analysis of cured EP of POSS-Ti-ETA/DOPO/EP .....	66
<b>3.4 Summary of this Chapter .....</b>	<b>68</b>
<b>References .....</b>	<b>69</b>
Chapter Four Synthesis of metal hybrid POSS containing phosphorus .....	71
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Experimental part .....</b>	<b>71</b>
4.2.1 Experimental raw materials.....	71
4.2.2 Experimental instrument .....	71
4.2.3 Synthesis of flame retardant of NH <sub>2</sub> -POSS-Ti.....	71
4.2.4 Synthesis of flame retardant of Ti-POSS-bisDOPO .....	73
4.2.5 Characterization and measurement .....	73
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>73</b>
4.3.1 Structural characterization of NH <sub>2</sub> -POSS-Ti .....	73
4.3.2 Structural characterization of Ti-POSS-bisDOPO.....	78
<b>4.4 Summary of this Chapter .....</b>	<b>82</b>
<b>References .....</b>	<b>82</b>
Chapter Five Full text summary.....	84
<b>Publications during the master .....</b>	<b>86</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>87</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 环氧树脂概述

环氧树脂是指含有两个或者两个以上环氧基团，与固化剂反应可以形成高交联度三维网状固化物的化合物总称<sup>[1]</sup>。环氧树脂是一种重要的热固性材料，由于优异的耐化学药品性，低吸湿性，电气绝缘性，良好的粘接性以及突出的机械性能而广泛应用于耐腐蚀涂层、电气绝缘材料、金属与非金属粘接、玻璃钢/复合材料等的制造。它在化工防腐、电子、电气、机械制造、船舶运输、航天航空材料及其他许多工业领域中起到重要作用，对国民经济发展起着至关重要的影响。环氧树脂涂料主要应用于钢材表面、油轮、饮水系统等防腐，电器绝缘涂层，食品罐头内壁涂层等；而在电子电器领域，环氧树脂主要用作电子器件的灌封材料，绝缘子、电力互感器、变压器等的浇注材料，半导体元件和集成电路的塑封材料等；作为胶粘剂，环氧树脂已在航空航天，土木工程，机械电子等领域得到广泛应用；环氧树脂复合材料分为层压塑料、环氧树脂玻璃钢以及高性能复合材料等<sup>[2-4]</sup>。目前，环氧树脂正向着高性能化、高附加值发展，随着对环氧树脂性能的深入研究，其应用范围将更加广泛。

### 1.2 环氧树脂阻燃研究的意义

虽然环氧树脂有诸多优异性能而得到广泛应用，但是通用的环氧树脂极限氧指数很低，只有 20 左右，属于易燃材料，这极大限制了其应用，甚至存在一些安全隐患。随着各行各业的发展，对材料综合性能要求越来越高，作为一种广泛应用的材料，提升环氧树脂综合性能尤为重要，如阻燃，耐热和机械性能。因此，提高环氧树脂的阻燃性，耐热性和机械性能，研究并开发综合性能优异的环氧树脂备受关注<sup>[5]</sup>。

### 1.3 环氧树脂阻燃技术

类似于其他聚合物材料，环氧树脂的阻燃性能较差，从而阻碍其发展与应用。目前，研究者们已对环氧树脂的阻燃改性进行了大量的研究，通常通过添加阻燃剂改性环氧树脂，来提高它的阻燃性能，以满足特殊工程技术要求。虽然传统含卤素特别是含溴阻燃剂被研究发现具有非常好的阻燃作用而得到广泛应用，但研究也发现含溴阻燃剂在燃烧过程中会产生一些有毒活性物质，这些活性物质会进一步在卤素配位点分解出多种毒性物质，不仅会污染环境，还会严重影响人类

的健康，因此，世界卫生组织和许多国家已经颁布明确法令，禁止使用含卤素阻燃剂<sup>[6, 7]</sup>。因此，设计开发一些无卤高效阻燃剂，构筑新型无卤、低毒阻燃环氧树脂体系具有重要的意义。

### 1.3.1 聚合物燃烧过程

材料的燃烧必须包含三个因素，即热源、可燃物和氧气。聚合物的燃烧通常是在热的驱动下导致聚合物链的断开，热解成小的碎片，并分解成更小的挥发性物质，成为可燃性燃料并与氧气混合，当达到燃料燃点后产生燃烧。燃烧过程中将释放更多的热量，并传递到未燃烧的基体上，致使热解和燃烧持续进行，直到热量、可燃物或氧气不足而终止燃烧。热塑性树脂在燃烧过程中存在熔融和滴落的趋势，这将导致燃烧过程继续蔓延和增长。然而，热固性树脂在燃烧时热解产生的气体更倾向于从样品表面直接扩散进入凝聚相。燃烧机理如图 1.1 所示<sup>[8]</sup>。

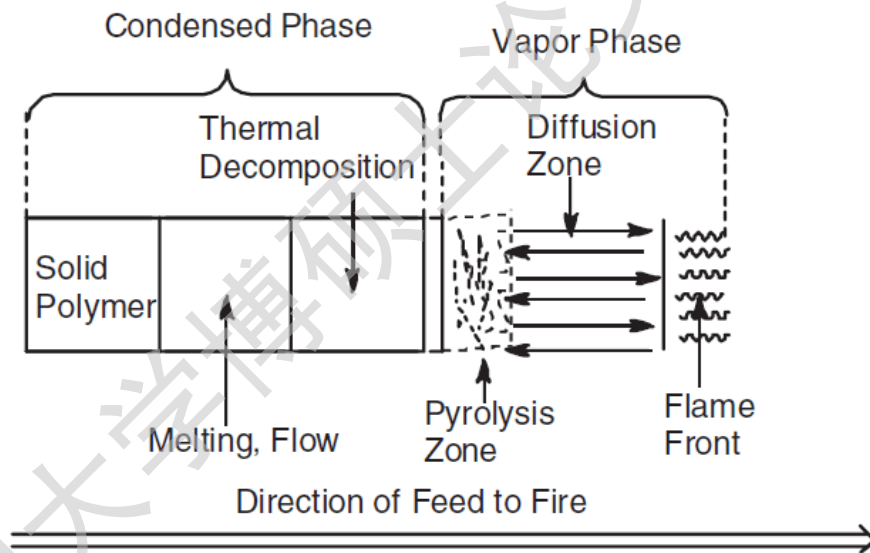


图 1.1 聚合物分解和燃烧一般原理图<sup>[8]</sup>

Figure 1.1 General schematic of polymer decomposition and combustion behavior<sup>[8]</sup>

### 1.3.2 聚合物的阻燃机理

目前提升材料的阻燃性能主要通过添加阻燃剂来实现。因此，研究相应的阻燃机理对于开发高效阻燃剂，有效提升材料的阻燃性能意义重大。材料阻燃性能的提升，通常通过阻燃剂的凝聚相阻燃、气相阻燃和中断热交换阻燃的阻燃机理来实现<sup>[9-11]</sup>。

#### (1) 凝聚相阻燃

在材料燃烧过程中，阻燃剂分解形成稳定的凝聚相或促进聚合物成炭形成致

密的炭层，从而形成物理保护层附着于材料表面，延缓或终止内层基体受热分解形成的可燃性气体或活性自由基向外层燃烧区扩散，同时这种物理保护层可以阻隔外层热氧向内层基体传递，从而减缓材料进一步的烧蚀，已达到阻燃的目的。

### (2) 气相阻燃

由于燃烧过程的化学反应主要以  $H\cdot$  和  $HO\cdot$  自由基的自由基反应进行，而一些阻燃剂在受热后会分解成自由基抑制剂，捕捉活性自由基，从而中断或终止聚合物燃烧的链式反应，以实现阻燃目的。并且有些阻燃剂燃烧受热过程中可产生大量惰性气体，如氮气、二氧化碳和水蒸气等，可以稀释可燃性气体和氧气的浓度，导致燃烧终止。

### (3) 中断热交换阻燃

燃烧过程中，阻燃剂热分解时吸收大量的热，导致材料不能维持燃烧的温度，不能继续发生分解而产生可燃气体，从而终止燃烧出现自熄。例如一些金属氢氧化物和金属碳酸盐在分解过程中会吸收大量的热，并且释放一些难燃性气体。另外，一些热塑性聚合物燃烧熔融滴落而带走大部分热量，致使燃烧延缓，但是这种滴落的高温液滴可能引燃其他材料，导致火灾进一步蔓延。

## 1.4 阻燃剂分类

目前，为了改性环氧树脂，研究者们开发了种类繁多的阻燃剂。根据有无卤素可分为含卤和无卤阻燃剂；根据是否与环氧树脂发生反应分为反应型和添加型阻燃剂；根据阻燃元素种类分为磷系、硅系、氮系、硼系以及含有两种或两种以上阻燃元素的多元素阻燃剂；根据阻燃剂属性分为有机和无机阻燃剂。本文主要详细介绍几种重要阻燃剂。

### 1.4.1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是指分子结构中含有磷元素的一类阻燃剂的总称，可以是无机形态的磷氧化物、磷酸盐或酯，也可以是有机磷等，一些典型磷系阻燃剂如图 1.2 所示<sup>[10]</sup>。相对于其他类型阻燃剂，磷系阻燃剂具有较好的阻燃效果，这是因为其既具有气相阻燃机理，又具有凝聚相阻燃机理。在气相中，磷系阻燃剂燃烧产生  $PO\cdot$  或  $HPO\cdot$  自由基，可以捕捉气相中的  $H\cdot$  自由基  $OH\cdot$  自由基，从而抑制或终止燃烧，其机理如图 1.3 所示<sup>[11]</sup>；在凝聚相中，磷系阻燃剂受热分解会产生磷酸，而磷酸在高温下会进一步生成难挥发性粘稠状聚磷酸和聚偏磷酸，并且高温下聚磷酸和聚偏磷酸能促进树脂脱水炭化，形成致密稳定的炭层，阻隔热氧进入



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库