

# 侧基含磷环氧树脂的热降解动力学研究

田秀娟<sup>1</sup>, 王忠卫<sup>1</sup>, 高 军<sup>2</sup>

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**以 9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物-1,4-苯二酚(DOPO-HQ)为阻燃剂,环氧树脂(EP)为基料,制备了侧基含磷阻燃环氧树脂(DOPO-EP),利用热分析技术(TGA)研究了 EP 和 DOPO-EP 在氮气气氛下的热降解动力学行为,采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算了 EP 和 DOPO-EP 热降解活化能,分别为 204 kJ/mol 和 206 kJ/mol, Friedman 方法验证了 Flynn-Wall-Ozawa 方法的合理性。采用 Coats-Redfern 方法选取不同机理模型,研究了 EP 和 DOPO-EP 的热降解固化反应机理,得出 EP 和 DOPO-EP 的热降解动力学机理属于  $R_2$  模型,反应级数中的二维相界面反应,圆柱形对称,其机理函数均为  $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2}$  ( $0.1 \leq \alpha \leq 0.7$ )。

**关键词:**热降解动力学;热重分析;环氧树脂;活化能

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2014)04-0037-06

## Thermal Degradation Kinetics of Epoxy Resin Containing Phosphorus Linked Pendant Groups

Tian Xiujuan<sup>1</sup>, Wang Zhongwei<sup>1</sup>, Gao Jun<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** Phosphorus-containing flame retardant epoxy resin(DOPO-EP) was prepared from 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9-10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ) as flame retardant and epoxy resin (EP) as matrix. The thermal degradation of EP and DOPO-EP was studied by thermogravimetric analysis (TGA) to determine kinetics parameters. The apparent activation energies of EP and DOPO-EP were determined by using Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods, and the activation energies were 204 kJ/mol, 206 kJ/mol respectively. Different mechanism models were selected by Coats-Redfern method to study curing reaction mechanism. The thermal degradation mechanism of EP and DOPO-EP obeyed shrinkage of cylindrical symmetry and two-dimensional interfacial reaction, and could be described by  $R_2$  model with an integral form  $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2}$ .

**Key words:** thermal degradation kinetics; thermogravimetric analysis; epoxy resin; activation energies

环氧树脂以其良好的介电性能和热稳定性而广泛应用于电子、航空等众多领域,但易燃是环氧树脂使用过程中的最大缺点,因此开发有效阻燃剂一直是研究的热点<sup>[1-2]</sup>。有机磷系阻燃剂是环氧树脂目前最有效的阻燃剂之一,并且在燃烧过程中具有低烟、低毒的特点,符合环保要求<sup>[3-4]</sup>。其中 9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO))及其衍生物因其特殊的结构,不仅比一般的磷系阻燃剂化学稳定性和热稳定性强,还具有无毒,低烟等优点,得到了广泛应用<sup>[5-6]</sup>。一般而言,阻燃环氧树脂材料的热稳定性与凝聚相和气相反应过程密切相关,这些过程又与材料的热降解反应相关,因此研究阻燃环氧树脂的热降解过程和热降解机理,对其在工程上的使用有很大帮助<sup>[7,8]</sup>。目前,对

收稿日期:2014-04-03

基金项目:青岛开发区科技发展计划项目(2011-2-38)

作者简介:田秀娟(1979—),女,江苏徐州人,实验师,博士研究生,主要从事阻燃剂的合成与应用研究。

E-mail:txj79@sohu.com

DOPO 及其衍生物阻燃环氧树脂的热降解及阻燃机理研究报道较少。本研究以 9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物-1,4-苯二酚(10-(2,5-dihydroxy-phenyl)-9-10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ))为阻燃剂,4,4'-二氨基二苯基甲烷(diaminodiphenyl-methane, DDM)为固化剂,环氧树脂(diglycidyl ethey type epoxy resin, DGEBA)为基料制备出了阻燃性能优良的含磷环氧树脂。采用不同的升温速率,用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 两种方法分别计算 EP 和 DOPO-EP 的热降解活化能,用 Coats-Redfern 积分方法确定热降解动力学机理及模型,为含磷环氧树脂的高耐热性能开发提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

环氧树脂(DGEBA),蓝星化工新材料有限公司无锡树脂厂。4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM),丙酮、盐酸均为分析纯,上海化学试剂公司,使用时未进行特殊处理。9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物-1,4-苯二酚(DOPO-HQ),实验室自制。

采用 TGA/DSC1 同步热分析仪(瑞士梅特勒-托利多公司)进行热解失重研究,氮气气氛,流量为 50 mL/min,升温速率分别为:5,10,20,40 °C/min。

### 1.2 实验过程

在三口圆底烧瓶中,通入氮气,然后加入一定量的环氧树脂和 DOPO-HQ,充分搅拌,逐渐升温至 160 °C,反应 150 min,然后加入固化剂 4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM),加热至 120 °C,将混合物倒入固化模具中固化,得到树脂样条。

## 2 热降解动力学方法

由非等温动力学理论,可以得到聚合物的热降解公式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

其中: $\alpha$ —分解度; $T$ —绝对温度,K; $A$ —指前因子, $s^{-1}$ ; $\beta$ —升温速率,°C/min; $E$ —反应活化能,kJ/mol; $R$ —普适气体常数,8.314 J/(mol·K); $f(\alpha)$ 为分解度 $\alpha$ 的函数,依赖于具体的降解机理。下面介绍的三种动力学方法均在式(1)的基础上进行推导。

Friedman 方法<sup>[9]</sup>是求解动力学常用的一种微分方法,对式(1)求导,可以得到

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

由  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  对  $1/T$  作图,可以得到一条直线,直线的斜率为  $-E/R$ ,可得不同转化率下的热降解表观活化能。

Flynn-Wall-Ozawa<sup>[10]</sup>方法也是研究复杂的热降解过程常用的方法,对式(1)分离变量,积分及近似假设得到式(3):

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE}{RF(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

其中, $F(\alpha)$ 为函数  $f(\alpha)$  的积分形式,当  $\alpha$  一定时, $F(\alpha)$ 也是常数,不同升温速率下的  $\lg\beta$  对  $1/T$  作图,得到一条直线,由斜率  $-0.4567E/R$  求得表观活化能  $E$  值。

Coast-Redfern<sup>[11]</sup>是研究聚合物降解动力学模型常用的方法,在对公式(3)进行分离变量和积分后,当  $2RE/T$  趋向于 0 时,可得到式(4):

$$\ln\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

以  $\ln[F(\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  作图,可以求出活化能  $E$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 阻燃环氧树脂热分解反应活化能

图 1、图 2 分别为纯环氧树脂和阻燃环氧树脂在不同升温速率(5, 10, 20, 40 °C/min)下的分解度随温度的变化曲线(thermal gravity analysis, TGA)以及微分曲线(derivative thermogravimetry, DTG)。可以看出,随着升温速率的提高,EP 和 DOPO-EP 均向高温偏移,呈平滑的反 S 型曲线,其微分热重曲线均为单个峰,这说明 EP 和 DOPO-EP 在氮气气氛中的降解为单一过程,遵循着单一的降解机理。

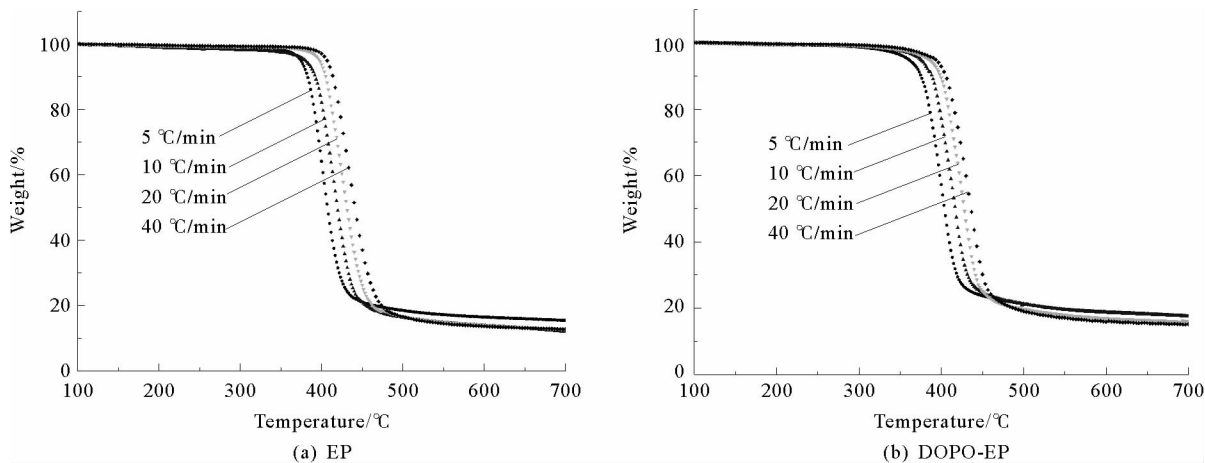


图 1 环氧树脂和阻燃环氧树脂不同加热速率的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curves of EP and DOPO-EP with heating rates of 5, 10, 20, 40 °C/min

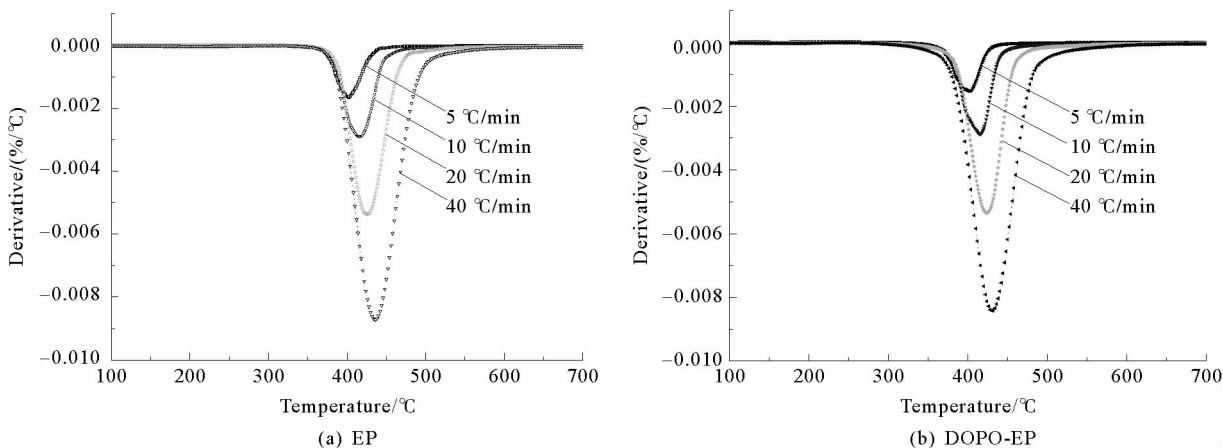


图 2 环氧树脂和阻燃环氧树脂不同加热速率的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of EP and DOPO-EP with heating rates of 5, 10, 20, 40 °C/min

首先采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法求解动力学参数,该方法不需要知道热分解机理,以  $\lg\beta$  对  $1/T$  作图,然后进行线性拟合,见图 3。从图中可以看出,拟合的直线几乎是平行的,表明在  $0.1 \leq \alpha \leq 0.7$  范围内,该动力学求解方法是可行的,由不同拟合直线斜率求解不同分解度下的活化能,详细数据见表 1。

Friedman 也是一种求解活化能的有效方法,可以用来验证 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算活化能结果的合理性。根据式(2),以  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  对  $1/T$  作图,然后进行线性拟合,得到不同分解度下的拟合曲线(图 4),不同直线的斜率可以求解活化能,详细数据列于表 1。可以看出由 Friedman 方法求解的活化能在初始降解阶段要高于 Flynn-Wall-Ozawa 方法得到的活化能,但二者变化趋势基本一致。比较用 Flynn-Wall-Ozawa

方法和 Friedman 方法计算所得活化能平均值分别为 204, 206 kJ/mol 和 207, 208 kJ/mol, 数值相差不大, 相关系数均较高, 说明采用这两种方法来确定阻燃环氧树脂热降解活化能是可行的。

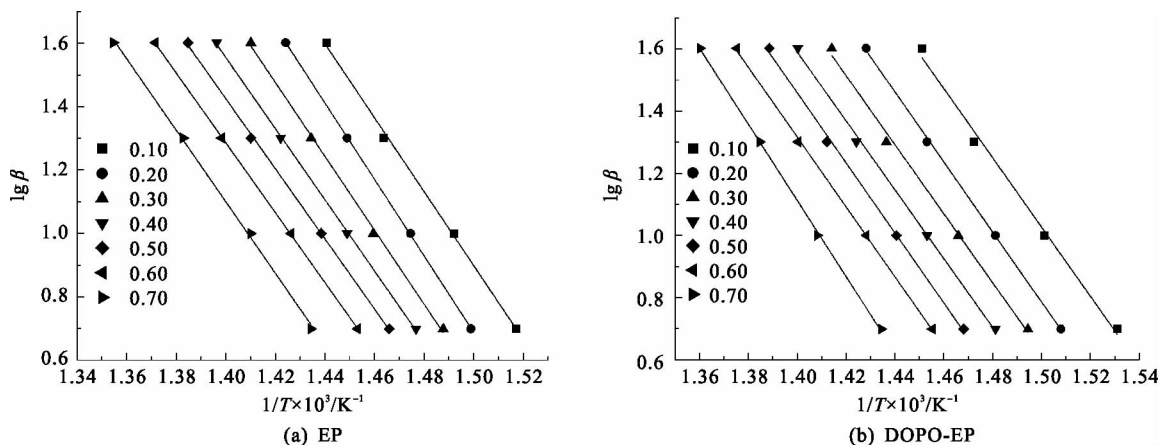


图 3 Flynn-Wall-Ozawa 方法拟合曲线

Fig. 3 Flynn-Wall-Ozawa plots for the degradation of EP and DOPO-EP

表 1 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 方法计算活化能与相关系数

Tab. 1 Activation energies and coefficient obtained by Flynn-Wall-Ozawa method and Friedman method

Flynn-Wall-Ozawa method						Friedman method					
EP			DOPO-EP			EP			DOPO-EP		
$\alpha$	$E/(kJ/mol)$	$r$	$\alpha$	$E/(kJ/mol)$	$r$	$\alpha$	$E/(kJ/mol)$	$r$	$\alpha$	$E/(kJ/mol)$	$r$
0.10	212	0.999 3	0.10	203	0.994 2	0.10	240	0.999 9	0.10	238	0.998 2
0.20	209	1.000 0	0.20	205	0.999 7	0.20	224	0.999 9	0.20	203	0.999 5
0.30	202	0.999 4	0.30	202	0.998 3	0.30	205	0.999 8	0.30	204	0.999 6
0.40	200	1.000 0	0.40	201	0.999 2	0.40	188	0.999 5	0.40	190	1.000 0
0.50	201	0.999 7	0.50	205	0.999 3	0.50	190	0.998 8	0.50	193	0.999 9
0.60	200	0.999 8	0.60	204	0.999 8	0.60	199	0.999 4	0.60	206	0.999 8
0.70	206	0.999 5	0.70	223	0.999 7	0.70	208	0.990 0	0.70	228	0.997 9
Average	204			206			207			208	

### 3.2 阻燃环氧树脂热分解机理推测

Flynn-Wall-Ozawa 方法和 Friedman 方法求解环氧树脂降解活化能的优点是不需要知道具体的分解机理, 在任何分解度下均可得到相应的活化能。可以根据这两种方法求出的活化能与不同机理模型下求解的活化能进行对比, 得出合适的降解动力学模型。本研究采用 Coast-Redfern 方法建立不同机理模型, 具体方程见表 2。把不同机理下的函数代入式(4)中, 加热速率选取 10 °C/min 和 20 °C/min, 分解度  $\alpha$  值与 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 方法相同, 以  $\ln[F(\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  作图, 得到每个反应机制函数  $F(\alpha)$  的活化能, 计算结果列于表 2。比较表 2 中不同反应机理模型对应的活化能, 可以看出  $R_2$  和  $R_3$  机理对应的活化能平均值分别为 205 kJ/mol 和 224 kJ/mol, 其中  $R_2$  机理对应的相关系数也明显高于  $R_3$  机理, 且与 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 方法计算结果最为接近, 因此  $R_2$  机理应为 EP 和 DOPO-EP 的热降解机理, 即二者热降解均受减速形  $\alpha$ -t 曲线控制, 热降解机理为二维相界面反应, 圆柱形对称, 其机理函数为  $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2}$  ( $0.1 \leq \alpha \leq 0.7$ )。

将求得的  $E$  值代入式(1), 可以得出不同分解度下的  $A$  值, 取其平均值, 可以得到纯 EP 和 DOPO-EP 在

主降解阶段的非等温动力学方程式。

$$EP: d\alpha/dt = 1.04 \times 10^{15} e^{-208/(RT)} (1-\alpha)^{1/2} \quad (0.1 \leq \alpha \leq 0.7),$$

$$DOPO-EP: d\alpha/dt = 1.16 \times 10^{13} e^{-199/(RT)} (1-\alpha)^{1/2} \quad (0.1 \leq \alpha \leq 0.7)。$$

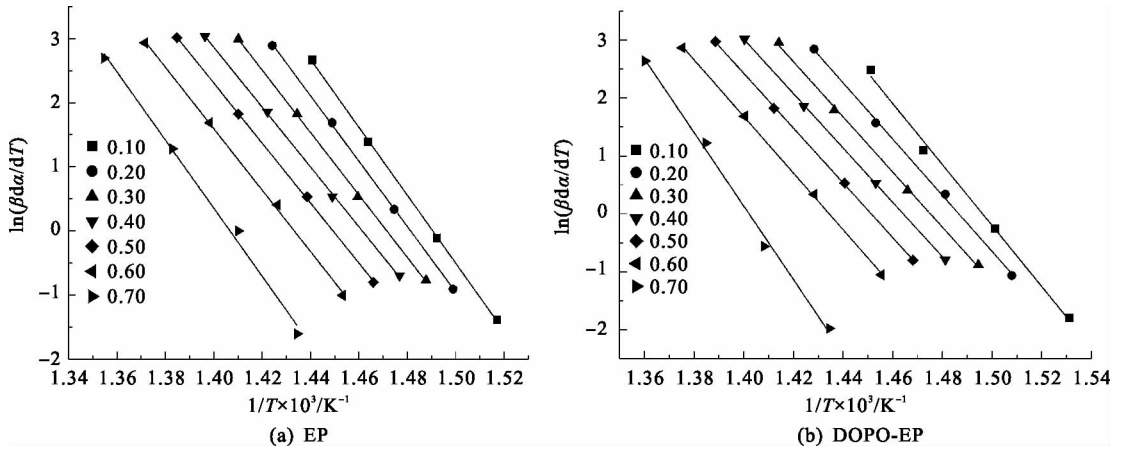


图 4 Friedman 方法拟合曲线

Fig. 4 Friedman plots for the degradation of EP and DOPO-EP

表 2 Coast-Redfern 方法计算不同机理模型的活化能及相关系数

Tab. 2 Activation energies and coefficient obtained by Coast-Redfern method for different mechanism equations

Mechanism	$F(\alpha)$	EP				DOPO-EP			
		10 °C/min		20 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		$E/(kJ/mol)$	$r$	$E/(kJ/mol)$	$r$	$E/(kJ/mol)$	$r$	$E/(kJ/mol)$	$r$
$A_1$	$-\ln(1-\alpha)$	236	0.987 4	233	0.983 6	208	0.984 8	219	0.991 5
$A_2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	112	0.986 1	111	0.981 8	98	0.982 9	103	0.990 5
$A_3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	71	0.984 5	70	0.979 7	62	0.980 7	65	0.989 3
$A_4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	50	0.982 7	49	0.977 2	43	0.978 0	46	0.987 8
$D_1$	$\alpha^2$	382	0.972 5	376	0.966 8	337	0.968 7	355	0.978 5
$D_2$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	412	0.978 1	406	0.973 2	364	0.974 8	383	0.983 5
$D_3$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	489	0.959 0	479	0.950 2	431	0.955 2	454	0.964 9
$D_4$	$1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3}$	424	0.980 1	418	0.975 4	374	0.977 0	393	0.985 3
$R_1$	$\alpha$	185	0.970 7	182	0.964 7	163	0.966 5	172	0.977 0
$R_2$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	209	0.990 1	207	0.985 2	199	0.986 7	204	0.995 3
$R_3$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	239	0.957 1	234	0.947 9	210	0.952 8	221	0.963 0

## 4 结论

通过热重分析法研究了 EP 和 DOPO-EP 的热降解机理。分别采用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 两种方法计算了 EP 和 DOPO-EP 的热降解活化能, 结果发现, 这两种方法计算出来的  $E$  值非常接近, 相关系数均较高。应用 Coast-Redfern 方法研究了环氧树脂的降解活化能和热降解动力学模型, 发现  $R_2$  机理模型计算出来的活化能与 Flynn-wall-ozawa 和 Friedman 方法计算出来的最接近, 相关系数也最高, 因此纯 EP 和 DOPO-EP 的热降解是受减速形  $\alpha-t$  曲线控制, 热降解机理为二维相界面反应, 圆柱形对称, 其机理函数为  $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2} (0.1 \leq \alpha \leq 0.7)$ 。

参考文献:

- [1]Wu C S,Liu Y L. Maleimide-epoxy resins;Preparation,thermal properties,and flame retardance[J]. Polymer,2002,43:4277-4284.
- [2]Rosu D,Cascavaf C N,Ciobanu C, et al. An investigation of the thermal degradation of epoxy maleate of biphenyl A[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2004,72(1):191-196.
- [3]Wang D Y,Wang Y Z,Wang J S, et al. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1): 171-176.
- [4]Lin C H,Chang S L,Wei T P. High-Tg transparent poly(ether sulfone)s based on phosphinated bisphenols[J]. Macromolecular Chemistry and Physics,2011,212(5):455-464.
- [5]Ho T H,Leu T S,Sun Y M, et al. Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91(10):2347-2356.
- [6]Sun Y M,Wang C S. Synthesis and luminescent characteristics of novel phosphorus containing light-emitting polymers [J]. Polymer,2001,42:1035-1045.
- [7]孟祥丽,王丹丹,王鹏. 聚苯并双噁唑酰亚胺的热分解动力学研究[J]. 高分子学报,2013(2):154-159.  
Meng Xiangli,Wang Dandan,Wang Peng. Thermal degradation kinetics of poly(benzobisoxazole imide) [J]. Acta Polymerica Sinica,2013(2):154-159.
- [8]黄年华,张强,李治华,等. 新型侧基含磷共聚酯的阻燃和热降解动力学[J]. 高等学校化学学报,2007,28(11):2219-2224.  
Huang Nianhua,Zhang Qiang,Li Zhihua, et al. Flame retardant and thermal degradation kinetics of novel copolyester containing phosphorus linked pendant groups[J]. Chemical Research in Chinese Universities,2007,28(11):2219-2224.
- [9]Yang M H. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s. V. Thermogravimetric kinetic simulation of polyacrylamide pyrolysis[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,86(7):1540-1548.
- [10]Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method[J]. Thermochimica Acta,1996,285(2):309-323.
- [11]Coats A W,Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II[J]. Journal of Polymer Science, Part B:Polymer Letters,1965,3(11):917-920.

(责任编辑:吕海亮)

(上接第 32 页)

- [15]Xu Y M,Fang X M,Xiong J, et al. Hydrothermal transformation of titanate nanotubes into single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanomaterials with controlled phase composition and morphology[J]. Materials Research Bulletin,2010,45:799-804.
- [16]关鲁雄,秦旭阳,丁萍. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛[J]. 湖南城市学院学报:自然科学版,2003,24(6):86-87.  
Guan Luxiong,Qin Xuyang,Ding Ping. Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> by sol-gel method[J]. Journal of Hunan City University: Natural Science Edition,2003,24(6):86-87.
- [17]王志义,周成凤. KOH 碱性环境中 TiO<sub>2</sub> 纳米管的水热制备及机理探讨[J]. 材料导报:研究篇,2009,23(8):91-94.  
Wang Zhiyi,Zhou Chengfeng. Hydrothermal preparation and mechanism study of TiO<sub>2</sub> nanotubes in KOH alkaline solution [J]. Materials Review:Research Edition,2009,23(8):91-94.
- [18]Qamar M,Yoon C R. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide[J]. Catalysis Today,2008,131(1-4):3-14.
- [19]Yao B D,Chan Y F,Zhang X Y, et al. Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Applied Physics Letters,2003,82(2): 281-283.

(责任编辑:吕海亮)