

中文引用格式:单雪影,张家傅,黄其鑫,等. 阻燃型环氧树脂/低分子聚苯醚材料固化及热解动力学[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(7): 114–121.

英文引用格式:SHAN Xueying, ZHANG Jiafu, HUANG Qixin, et al. Curing and pyrolysis kinetics of flame-retardant epoxy resin/low-molecular-weight polyphenylene oxide composites[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(7): 114–121.

# 阻燃型环氧树脂/低分子聚苯醚材料固化及热解动力学\*

单雪影<sup>1</sup>副教授,张家傅<sup>1</sup>,黄其鑫<sup>1</sup>,刁玉璇<sup>1</sup>,李锦春<sup>2</sup>教授,李玲玉<sup>2</sup>

(1 常州大学 安全科学与工程学院,江苏 常州 213164;

2 常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

中图分类号:X937;TQ32

文献标志码:A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.07.1462

资助项目:江苏省基础研究计划项目(BK20230642)。

**【摘要】** 为提高环氧树脂(EP)在应用领域的安全性,使用苯二甲酸钙(CaT)这一有机金属框架化合物(MOF)材料,协同液体阻燃剂双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)阻燃改性EP/低分子聚苯醚(PPO)体系,通过极限氧指数、垂直燃烧测试和锥形量热测试表征其阻燃性能,并利用Kissinger、FWO和Crane方程研究改性EP/PPO体系的固化动力学及热解动力学。结果表明:当添加8%BDP和2%CaT至EP中,复合材料表现出良好的阻燃性能,极限氧指数达34.5%,垂直燃烧测试获V-0级别,且其峰值热释放速率和总热释放较纯EP分别降低76.6%及51.5%;CaT有利于固化反应;利用非等温差扫描量热曲线外推法能够得到最佳固化温度为:初始100℃,后120℃,最后170℃;通过非等温热重分析及热解动力学分析可发现EP/PPO体系表现出更低的活化能。

**【关键词】** 阻燃; 环氧树脂(EP); 低分子聚苯醚(PPO); 固化动力学; 热解动力学

## Curing and pyrolysis kinetics of flame-retardant epoxy resin/ low-molecular-weight polyphenylene oxide composites

SHAN Xueying<sup>1</sup>, ZHANG Jiafu<sup>1</sup>, HUANG Qixin<sup>1</sup>, DIAO Yuxuan<sup>1</sup>, LI Jinchun<sup>2</sup>, LI Lingyu<sup>2</sup>

(1 School of Safety Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213164, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213164, China)

**Abstract:** To improve the safety of EP in application fields, Calcium Terephthalate (CaT), a metal-organic framework (MOF) material, was utilized synergistically with the liquid flame retardant bisphenol A bis (diphenyl phosphate) (BDP) to flame-retardant modify the EP/PPO system. The flame retardant properties were characterized using the limiting oxygen index, vertical burning test, and cone calorimeter tests. The curing kinetics and pyrolysis kinetics of the modified EP/PPO system were investigated using the Kissinger, FWO (Flynn-Wall-Ozawa), and Crane equations. The results show that when 8% BDP and 2% CaT are added to EP, the composite exhibits good flame retardant performance. 34.5% of the limiting oxygen index is reached. V-0 rating of the vertical burning test is achieved. The peak heat release rate and the total heat release are reduced by 76.6% and 51.5% respectively compared to pure EP. The incorporation of CaT is found to be beneficial for the curing reaction. The optimal curing temperature could

be determined by extrapolation from non-isothermal differential scanning calorimetry curves. It is an initial stage at 100 ℃, followed by 120 ℃, and finally 170 ℃. Analysis of non-isothermal thermogravimetric analysis curves and pyrolysis kinetics demonstrates that EP/PPO system exhibits lower activation energy.

**Keywords:** flame retardant; epoxy resin (EP); low-molecular-weight polyphenylene oxide (PPO); curing kinetics; pyrolysis kinetics

0 引言

环氧树脂(Epoxy resin, EP)是一类含有多个环氧基团的高分子预聚物,其黏结性强、机械性能优异、化学稳定性良好、成本低、易于成型,在石油化工领域被广泛应用于油管、油箱、储油罐、海洋平台、化工设备等<sup>[1]</sup>。近年来,国内市场对 EP 的需求大幅增长。然而,固化后的 EP 不仅交联密度高,且有着较大的内应力、脆性大、耐热和抗冲击性能差等缺点,在高科技方面无法得到较好的应用。为此,众多学者聚焦于 EP 的改性研究。其中,共混改性由于工艺简单、流程普适、成本低廉等特点受到广泛应用<sup>[2]</sup>。

作为常用于复杂环境下的耐热材料,对 EP 进行固化动力学及热解动力学行为研究可有益于理解反应机制,使材料达到最优性能的同时也有益于材料的使用<sup>[3]</sup>。WOO 等<sup>[4]</sup>研究了环氧大豆油改性 EP 的热解动力学及固化动力学,利用自催化反应机制阐述了改性 EP 的固化行为与热解机制。JAQUES 等<sup>[5]</sup>分析了 EP/蛋壳复合材料的热解动力学及固化动力学,通过热分析进一步阐述了 2 种动力学机制。以上研究在材料热性能方面进行了主要阐述,但对于材料的阻燃性能很少提及。

由于有机金属框架化合物(Metal Organic Framework, MOF)材料具有较大的孔体积、比表面积等优势,能够有效地吸附材料燃烧释放的有害气体,

同时具备良好的催化成炭、与高分子材料相容性好等特性,能够提高 EP 材料阻燃性能<sup>[6-8]</sup>。因此,笔者拟采用对苯二甲酸钙(Calcium Terephthalate, CaT)这一 MOF 材料协同液体阻燃剂双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(Bisphenol A Bis Diphenyl Phosphate, BDP)改性 EP/低分子聚苯醚(Polyphenyl Oxide, PPO),制备 1 种阻燃型 EP 复合材料并研究其阻燃性能,进一步研究材料的固化及热解动力学,得到反应的活化能  $E_a$  及指前因子  $A$ ,并利用外推法得到适宜固化工艺条件,以期阻燃型 EP 材料的制备提供理论支撑。

1 阻燃型 EP/PPO 复合材料制备及测试

1.1 试验原料

试验原料包括 EP(EP51)、PPO、4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-Diaminodiphenyl Methane, DDM)、BDP、CaT。

1.2 阻燃型 EP/PPO 复合材料制备

表 1 为 EP/PPO 复合材料配方、极限氧指数及垂直燃烧测试等级,按照表 1 的配方比例,在三口烧瓶中加入 EP,依次加入 PPO、BDP 和 CaT,在 150 ℃油浴锅中加热搅拌,待形成均匀混合物后,降低温度至 85 ℃。加入融化的固化剂 DDM(相对 EP 添加量为 20%),搅拌均匀后将溶液倒入预热的模板中进行固化。

表 1 EP/PPO 复合材料配方、极限氧指数及垂直燃烧测试等级

| Table 1 Formulations, limiting oxygen index and vertical combustion test rating of EP/PPO composites |      |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 样品名称                                                                                                 | EP/g | PPO/% | BDP/% | CaT/% | LOI/% | UL-94 |
| EP                                                                                                   | 40   | 0     | 0     | 0     | 26.0  | 无等级   |
| EP/PPO/BDP/CaT0                                                                                      | 40   | 15    | 10    | 0     | 32.5  | V-0   |
| EP/PPO/BDP/CaT1                                                                                      | 40   | 15    | 9     | 1.0   | 33.5  | V-0   |
| EP/PPO/BDP/CaT2                                                                                      | 40   | 15    | 8     | 2.0   | 34.5  | V-0   |

1.3 阻燃型 EP/PPO 复合材料测试

1.3.1 锥形量热测试

采用锥形量热仪,参照测试标准<sup>[9]</sup>测试样品,样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm,热通量为 35

kW/m<sup>2</sup>。

1.3.2 差示扫描量热分析

采用差式扫描量热仪测试氮气气氛,温度范围 50~250 ℃,升温速率分别设置为 5、10、15、20 ℃/min。

1.3.3 热失重分析

采用热重分析仪测试样品在氮气气氛下的热失重过程,温度范围 40~800 ℃,升温速率分别设置为 5、10、15、20 ℃/min。

2 EP/PPO 材料固化及热解动力学分析

2.1 阻燃型 EP/PPO 复合材料燃烧性能

表 1 为 EP/PPO 及其复合材料极限氧指数及垂直燃烧测试数据,BDP 作为一种高效无卤有机磷系阻燃剂,单独添加 10%时,极限氧指数值为 32.5%,垂直燃烧测试测试达 V-0 等级。加入 CaT 后,极限氧指数进一步提高,原因为 BDP 与 CaT 在 EP 受热分解过程中促进成炭<sup>[10]</sup>。

图 1 为 EP/PPO 复合材料锥形量热仪测试,详细数据见表 2。由图 1a 和图 1b 可知:纯 EP 的热释放速率峰值和总热释放分别达到 948.0 kW/m<sup>2</sup> 和 101.7 MJ/m<sup>2</sup>,加入 BDP 和 CaT 后复合材料的热释放速率峰值、总热释放显著降低,其中,EP/PPO/BDP/CaT2 的热释放速率峰值和总热释放较纯 EP 分别降低 76.6%和 51.5%,这说明 BDP、CaT 复配阻燃体系在很大程度上抑制了 EP 燃烧热量的释放。此外,平均有效燃烧热指材料燃烧过程中挥发性气

体的燃烧程度,可反映出材料在气相中燃烧程度。纯 EP 的平均有效燃烧热为 23.4 MJ/kg,EP/PPO/BDP/CaT0 和 EP/PPO/BDP/CaT2 复合材料的平均有效燃烧热相比于纯 EP 分别降低 48.7%和 54.3%,这意味着由气相挥发物燃烧产生的燃烧热较低。由图 1c 可知:CO<sub>2</sub> 的释放速率可反映材料的燃烧强度。纯 EP 的 CO<sub>2</sub> 产生速率峰值为 0.573 g/s,EP/PPO/BDP/CaT2 的 CO<sub>2</sub> 产生速率峰值为 0.203 g/s,降幅达到 64.6%,原因为 EP/PPO 复合材料燃烧时产生的炭层覆盖在材料的表面,阻碍了气体释放。

总烟气释放量、烟气释放速率评估燃烧过程中聚合物烟气含量的重要参数<sup>[11]</sup>。EP/PPO/BDP/CaT2 的总烟气释放量(11.9 m<sup>2</sup>)相比于纯 EP 降低 77.5%,烟气释放速率峰值降幅达到 46.2%。以上分析可知:引入 CaT 能有效地抑制烟气的生成,减少人员的窒息和中毒。

由图 1d 可知:纯 EP 残炭量只剩下 12.7%,EP/PPO 复合材料的残炭量分别提升至 20.5%、24.1%和 20.7%。以上分析说明 BDP 与 CaT 具有较好的协同阻燃效果。

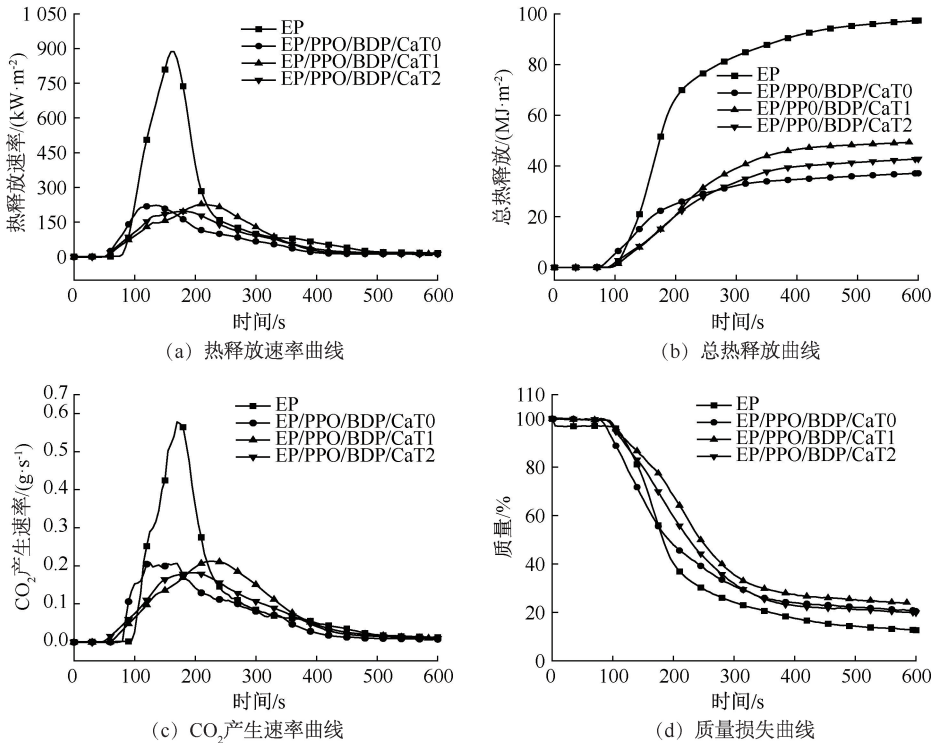


图 1 EP/PPO 复合材料锥形量热测试参数随时间变化曲线

Fig. 1 Cone calorimetric test parameters vs time curves for EP/PPO composites

表 2 EP/PPO 复合材料的锥形量热测试结果

Table 2 Cone calorimetric test results of EP/PPO composites

| 样品              | 热释放速率峰值/<br>(kW · m <sup>-2</sup> ) | 总热释放/<br>(MJ · m <sup>-2</sup> ) | 平均有效<br>燃烧热/<br>(MJ · kg <sup>-1</sup> ) | CO <sub>2</sub> 产生<br>速率峰值/<br>(g · s <sup>-1</sup> ) | 总烟气释<br>放量/m <sup>2</sup> | 烟气释放<br>速率峰值/<br>(m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ) | 800 ℃ 残<br>炭量/% |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|-----------------|
| EP              | 948.0                               | 101.7                            | 23.4                                     | 0.573                                                 | 52.8                      | 0.39                                                 | 12.7            |
| EP/PPO/BDP/CaT0 | 251.0                               | 39.7                             | 12.0                                     | 0.209                                                 | 35.6                      | 0.26                                                 | 20.5            |
| EP/PPO/BDP/CaT1 | 261.5                               | 42.7                             | 12.4                                     | 0.238                                                 | 13.4                      | 0.48                                                 | 24.1            |
| EP/PPO/BDP/CaT2 | 222.0                               | 49.3                             | 10.7                                     | 0.203                                                 | 11.9                      | 0.21                                                 | 20.7            |

2.2 阻燃型 EP/PPO 复合材料固化动力学

2.2.1 升温速率对固化反应的影响

固化条件对 EP 固化物的性能影响较大,因此,采用非等温差示扫描量热分析仪测试分析 EP 材料的固化过程。图 2 是 EP/PPO 复合材料在不同升温速率  $\beta$  下的差示扫描量热曲线。由图 2 可知:差示扫描量热曲线均呈现单个峰,且随着  $\beta$  的增大,放热峰也向更高的温度方向移动,这说明 EP/PPO 复合材料的固化反应是一个动态过程。在较低的  $\beta$  条件下,固化体系能够进行充分的反应,产生的热量基本

保持一致;而随着  $\beta$  逐渐增大,体系之间的固化反应时间不足,固化反应放热延后,从而导致差示扫描量热曲线的峰值向高温偏移。此外,不同 CaT 含量的 EP/PPO 复合材料均呈现出光滑的差示扫描量热曲线,有且只有一个固化放热峰,说明 CaT 作为填料存在于 EP 基体中不会显著影响其固化反应。随着 CaT 用量提高,峰值温度展现出下降的趋势,这表明 CaT 的加入使复合材料的表观活化能减小,即固化反应所需要的能量降低,更有利于固化过程的进行。

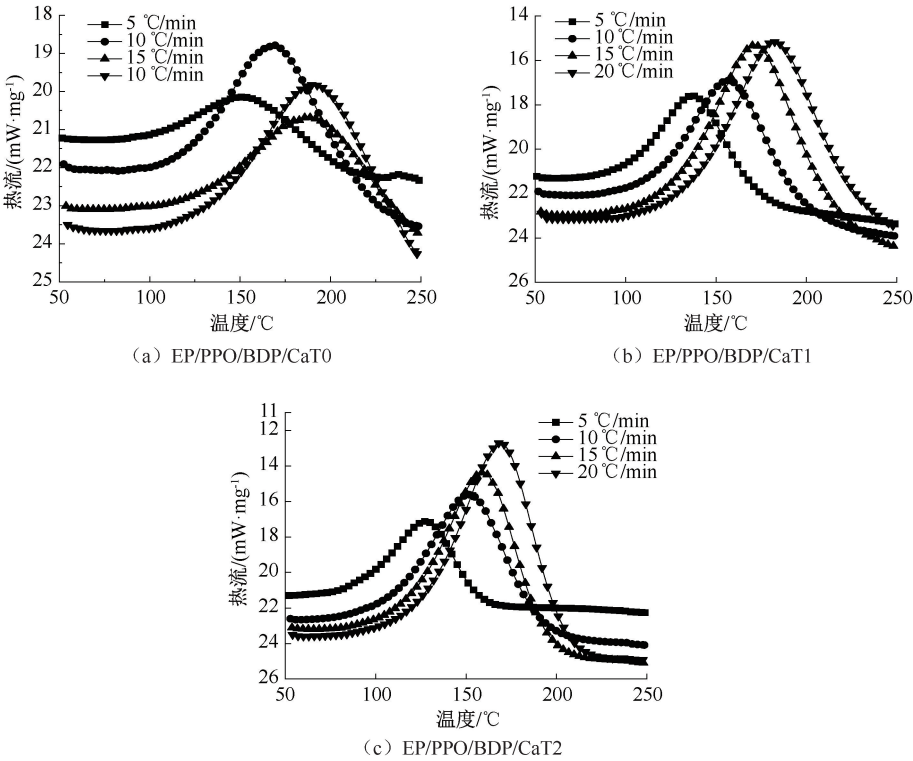


图 2 不同升温速率下 EP/PPO 复合材料的差示扫描量热曲线

Fig. 2 Differential scanning calorimetry curves of EP/PPO composites at different heating rates

2.2.2 固化动力学方程

在 EP/PPO 复合材料的固化反应过程中,反应活化能是影响固化反应顺利与否的重要指标,参与反应的分子活化能越小,则固化反应越容易。基于

差示扫描量热分析数据的动力学模型在 EP 固化过程中被广泛采用,其技术应用在固化过程中一般会遵循以下假设<sup>[12]</sup>:

固化反应的速率方程为转化率  $\alpha$  和温度  $T$  的



函数。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为转化率; $t$  为时间,s; $T$  为绝对温度,K; $f(\alpha)$  为固化动力学数学模型; $k(T)$  为反应的速率常数,是由阿伦尼乌斯方程确定与温度相关的函数,即:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中: $A$  为指前因子, $s^{-1}$ ; $E_a$  为表观活化能,kJ/mol; $R$  为理想气体常数, $R=8.314J/(mol \cdot K)$ 。

结合式(1)、式(2),以及 EP 体系的固化反应为非等温固化动力学,加热速率随时间呈线性变化 $\beta=dT/dt$ ,EP 固化过程可用如下等式描述:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

基于上述方程,分别采用 Kissinger 法、Crane 法以及 FWO (Flynn-Wall-Ozawa) 法,求出固化反应的活化能、指前因子、固化反应级数动力学参数。

Kissinger 法是利用微分热分析曲线,研究固化

反应动力学。Kissinger 法的基本方程为:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

式中 $T_p$  为峰值温度,K。

FWO 法无需假设反应机制,可避免因反应机制不同而引起的差异,具有更高的精确度。FWO 法的基本方程为:

$$\ln \beta = -\frac{1.052E_a}{RT_p} + \ln \frac{AE_a}{R} - \ln f(\alpha) \quad (5)$$

Crane 法相对于 Kissinger 法,能避免反应机制函数用来检验 Kissinger 法求取的活化能值。Crane 法的基本方程为:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} - 2T_p \quad (6)$$

式中 $n$  为反应级数。

图 3 为不同动力学方程的线性回归直线,直线的斜率为 $-E_a/R$ ,根据计算得出 $E_a$ ,通过 Crane 法可得出 $n$ 。EP/PPO/复合材料固化动力学参数见表 3。

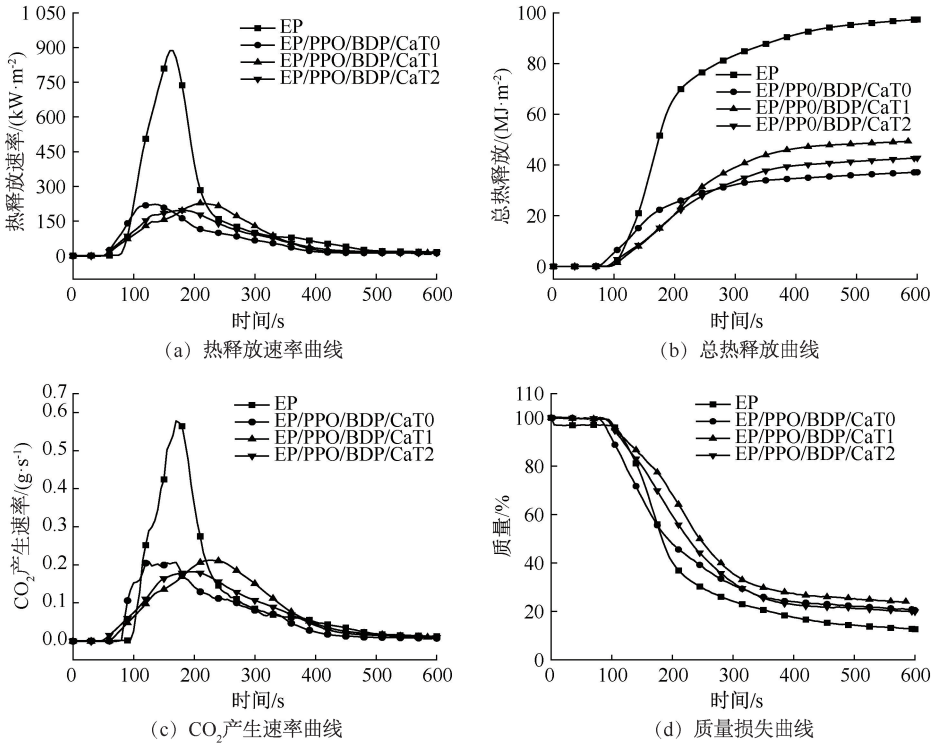


图 3 Kissinger 与 FWO 方程的线性回归直线图

Fig. 3 Linear regression graphs of Kissinger and FWO dynamic equations

通过 Kissinger 与 FWO 方程计算得出 EP 体系活化能基本相同。随着 CaT 的加入,阻燃 EP 体系的活化能和指前因子均有不同程度的降低,这是由于 Ca-O 具有较大的键能,且 CaT 本身可实现对催

化位点的空间分离作用,进而提高体系的催化活性<sup>[13]</sup>。此外,从表 3 可以看出,加入 CaT 后的固化反应级数基本相同,这表明其可能只参与 EP 体系的开环聚合,而不与 EP 进行反应。

表 3 EP/PPO 复合材料固化动力学参数

Table 3 Curing kinetics parameters of EP/PPO composites

| 样品              | $E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |       |       | $A/\text{s}^{-1}$  | $n$   |
|-----------------|-----------------------------------------|-------|-------|--------------------|-------|
|                 | Kissinger                               | FWO   | 均值    |                    |       |
| EP/PPO/BDP/CaT0 | 48.97                                   | 53.58 | 51.28 | $1.68 \times 10^5$ | 0.869 |
| EP/PPO/BDP/CaT1 | 41.35                                   | 46.13 | 43.74 | $2.72 \times 10^4$ | 0.852 |
| EP/PPO/BDP/CaT2 | 42.60                                   | 47.13 | 44.87 | $5.48 \times 10^4$ | 0.859 |

2.2.3 固化工艺参数的设置

EP/PPO/BDP/CaT 复合材料固化温度与升温速率的关系如图 4 所示。由以上分析可知:升温速率的变化对 EP 固化体系具有较大的影响,利用外推法可通过差示扫描量热测试特征温度对升温速率进行线性拟合, $\beta$  为 0,从而得到 EP 体系的理论固化温度。不同升温速率下复合材料的固化温度见表 4。EP/PPO/BDP/CaT0, EP/PPO/BDP/CaT1 和

EP/PPO /BDP/CaT2 体系的初始固化温度  $\theta_0$ 、峰值温度  $\theta_p$ 、终止固化温度  $\theta_t$  分别为 91.8、142.7、212.1; 86.4、125.3、174.0; 81.7、119.2、162.4  $^{\circ}\text{C}$ 。根据此温度下固化 EP 体系的形态外观,得到最佳固化温度:初始固化温度 100  $^{\circ}\text{C}$ ,后固化温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ,最后 170  $^{\circ}\text{C}$ 。适宜的固化温度下,EP 能够快速固化,形成稳定的三维网状结构,有助于提高 EP 的力学性能和热稳定性能。

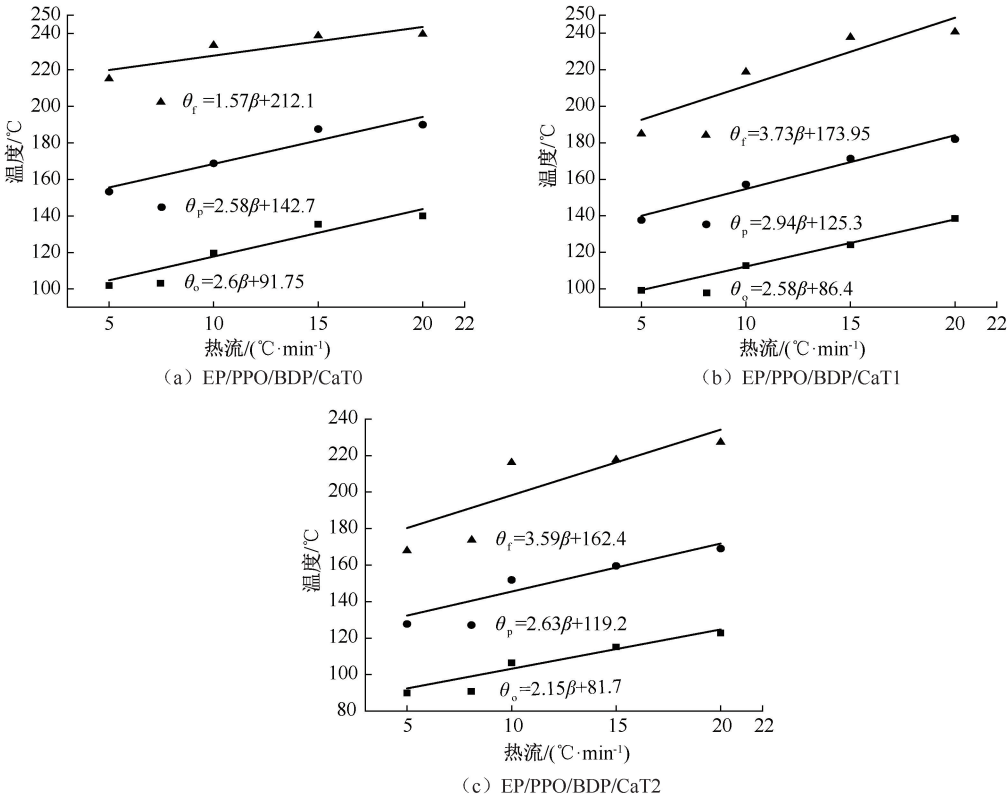


图 4 EP/PPO 复合材料固化温度与热流的关系

Fig. 4 Relationship between curing temperature and heating rate of EP/PPO composites

表 4 不同升温速率下 EP/PPO/BDP/CaT 复合材料的固化温度

Table 4 Curing temperatures of EP/PPO/BDP/CaT composites at different heating rates

| $\beta/$<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 样品                          |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                          | EP/PPO/BDP/CaT0             |                             |                             | EP/PPO/BDP/CaT1             |                             |                             | EP/PPO/BDP/CaT2             |                             |                             |
|                                                          | $\theta_0/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_p/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_t/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_0/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_p/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_t/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_0/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_p/^{\circ}\text{C}$ | $\theta_t/^{\circ}\text{C}$ |
| 5                                                        | 101.9                       | 153.3                       | 215.1                       | 99.3                        | 137.7                       | 184.9                       | 89.9                        | 127.8                       | 167.9                       |
| 10                                                       | 119.7                       | 168.8                       | 233.5                       | 112.8                       | 157.2                       | 218.8                       | 106.5                       | 151.9                       | 216.2                       |
| 15                                                       | 135.4                       | 187.6                       | 238.7                       | 124.2                       | 171.4                       | 237.8                       | 115.2                       | 159.6                       | 217.7                       |
| 20                                                       | 140.0                       | 190.0                       | 239.6                       | 138.5                       | 182.0                       | 240.7                       | 122.9                       | 169.1                       | 227.3                       |

2.3 阻燃型 EP/PPO 复合材料热解动力学

2.3.1 热解行为分析

表 5 为 EP/PPO 复合材料的热重分析数据,在相同升温速率下,加入 CaT 的改性 EP 体系降解 5% 对应的温度  $\theta_{-5\%}$  升高,800 ℃ 时

的残炭量也明显提高,这是因为 CaT 具有较高的比表面积以及吸附特性,可吸附部分易燃气体,此外其还具备良好的催化炭化作用,使热无法传导至基体材料中,进而延后了阻燃 EP 材料降解。

表 5 EP/PPO 复合材料的热重测试和微商热重测试数据  
Table 5 TGA and DTG data for EP/PPO composites

| $\beta/$<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 样品                                     |                                              |                |                                        |                                              |                |                                        |                                              |                |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|
|                                                          | EP/PPO/BDP/CaT0                        |                                              |                | EP/PPO/BDP/CaT1                        |                                              |                | EP/PPO/BDP/CaT2                        |                                              |                |
|                                                          | $\theta_{-5\%}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\theta_{\text{max}}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | 800℃ 残<br>炭量/% | $\theta_{-5\%}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\theta_{\text{max}}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | 800℃ 残<br>炭量/% | $\theta_{-5\%}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\theta_{\text{max}}/$<br>$^{\circ}\text{C}$ | 800℃ 残<br>炭量/% |
| 5                                                        | 331.2                                  | 382.1                                        | 24.7           | 334.6                                  | 381.2                                        | 26.0           | 335.7                                  | 386.2                                        | 25.0           |
| 10                                                       | 348.4                                  | 397.4                                        | 25.8           | 356.2                                  | 398.1                                        | 26.9           | 357.3                                  | 402.4                                        | 27.8           |
| 15                                                       | 360.4                                  | 404.7                                        | 25.5           | 365.6                                  | 407.1                                        | 25.2           | 363.2                                  | 411.1                                        | 25.6           |
| 20                                                       | 346.0                                  | 396.8                                        | 21.7           | 362.1                                  | 400.0                                        | 22.7           | 360.5                                  | 402.7                                        | 25.7           |

2.3.2 热解动力学分析

由 2.2.2 节动力学理论所述,通过 Kissinger 法及 FWO 法来计算 EP/PPO 复合材料的热降解参数,不同样品  $\ln(\beta/T_p^2)$  和  $\lg\beta$  对  $1\,000/T_p$  的关系曲线如图 5 所示。表 6 为

表 5 中数据经过数学方程计算所得阻燃 EP 材料的热降解参数。从表 6 可以看出,随着 CaT 的加入,阻燃 EP 材料的活化能呈现出降低的趋势,这是由于 CaT 具有催化作用,能够加速活化分子的生成。

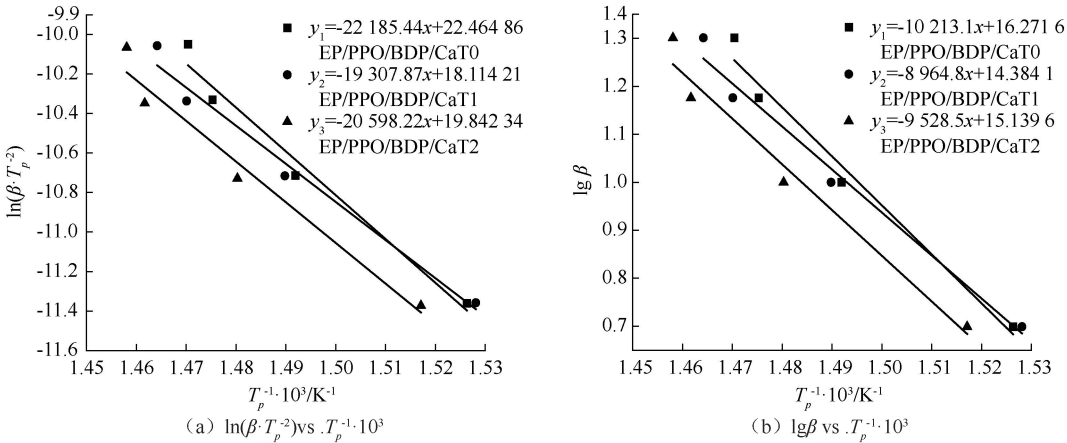


图 5 EP/PPO 复合材料热降解曲线  
Fig. 5 Thermal degradation curve of EP/PPO composites materials

表 6 EP/PPO 复合材料热降解参数  
Table 6 Thermal degradation parameters of EP/PPO composites

| 样品              | $E_a/( \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} )$ |        |        | $A/\text{s}^{-1}$     |
|-----------------|-------------------------------------------|--------|--------|-----------------------|
|                 | Kissinger                                 | FWO    | 均值     |                       |
| EP/PPO/BDP/CaT0 | 184.45                                    | 185.92 | 185.19 | $1.27 \times 10^{14}$ |
| EP/PPO/BDP/CaT1 | 160.53                                    | 163.20 | 161.87 | $1.42 \times 10^{12}$ |
| EP/PPO/BDP/CaT2 | 171.25                                    | 173.46 | 172.36 | $8.52 \times 10^{12}$ |

3 结 论

1) BDP 和 CaT 协效使用可使 EP/PPO 复合材料的阻燃性能和抑烟效果明显提高。当加入 8% 的

BDP 和 2% 的 CaT 时,EP/PPO 复合材料极限氧指数值提高到 34.5%,垂直燃烧测试获得 V-0 等级。与纯 EP 相比,EP/PPO/BDP/CaT2 的热释放速率峰值和总热释放分别降低 76.6% 和 51.5%,平均有效

燃烧热、CO<sub>2</sub>产生速率峰值、总烟气释放量和烟气释放速率峰值分别降低54.3%、64.6%、77.5%和46.2%。

2) 利用外推法,通过在不同升温速率下所对应的不同的特征温度,得到EP/PPO复合材料理论固化特征温度。并根据此温度下固化/PPO复合材料的形态外观,得到/PPO复合材料最佳固化温度:初始固化温度100℃,后固化温度120℃,最后170℃。

3) 利用差示扫描量热曲线,结合Kissinger法、

FWO法和Crane法,得到固化反应固化动力学参数,CaT的添加可有效降低/PPO复合材料固化反应活化能,有利于固化过程的进行。下一步工作可通过研究改性剂用量和配比,进一步抑制因EP固化导致的耐热性能下滑,合理调控固化反应活化能,使固化过程更加高效且稳定。

4) 根据Kissinger法及FWO法的动力参数发现,随着CaT的加入,EP/PPO复合材料表现出更低的活化能及指前因子,说明CaT的加入催化了反应进行。

### 参 考 文 献

- [1] ZHAI Congcong, ZHANG Wenchao, YANG Rongjie. Synthesis of a novel bis(diphenylphosphinyl)-containing pyromellitimide and its application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218: DOI:10.1016/j.polyimdegstab.2023.110574.
- [2] 吴芳华, 施式亮, 鲁义, 等. 磷石膏基自产气膨胀浆体防火性能研究[J]. *中国安全科学学报*, 2024, 34(3): 148-154.  
WU Fanghua, SHI Shiliang, LU Yi, et al. Fire prevention and extinguishing performance of phosphogypsum based self-produced gas expansion slurry[J]. *China Safety Science Journal*, 2024, 34(3): 148-154.
- [3] 蔡灿, 许佳琦, 杨聪仁, 等. FR4环氧树脂覆铜板热解动力学及产物组成[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(7): 2284-2294.  
CAI Can, XU Jiaqi, YANG Congren, et al. Pyrolysis kinetics and pyrolysate composition of FR4 epoxy resin copper-clad laminate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(7): 2284-2294.
- [4] WOO Y J, KIM D S. Cure and thermal decomposition kinetics of a DGEBA/amine system modified with epoxidized soybean oil[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144(1): 119-126.
- [5] JAQUES N G, BARROS J J P, SILVA I D S, et al. New approaches of curing and degradation on epoxy/eggshell composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 196: DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108125.
- [6] PANAPITIYA N P, WIJENAYAKE S N, HUANG Yu, et al. Stabilization of immiscible polymer blends using structure directing metal organic frameworks (MOFs)[J]. *Polymer*, 2014, 55(8): 2028-2034.
- [7] HUANG Jiali, GUO Wenwen, WANG Xin, et al. Combination of cardanol-derived flame retardant with SiO<sub>2</sub>@MOF particles for simultaneously enhancing the toughness, anti flammability and smoke suppression of epoxy thermosets[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: DOI:10.1016/J.COCO.2021.100904.
- [8] LI Jiahe, WU Weihong, DUAN Rui, et al. Boron-containing ionic liquid functionalized Mo-MOF/graphene oxide hybrid for improving fire safety and maintaining mechanical properties for epoxy resin[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: DOI:10.1016/J.APSUSC.2022.155736.
- [9] ISO 5660-1-2015, Reaction to fire tests-heat release, smoke production and mass loss rate: part 1: heat release rate (cone calorimeter method)[S].
- [10] QIAN Lijun, QIU Yong, SUN Nan, et al. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 98-105.
- [11] 张术琳, 严翔, 龙睿基, 等. 微米铝粉在氢气/水蒸气氛围下燃烧机制研究[J]. *中国安全科学学报*, 2023, 33(增1): 196-202.  
ZHANG Shulin, YAN Xiang, LONG Ruiji, et al. Study on combustion mechanism of micron-sized aluminum powder in hydrogen/water vapor atmosphere[J]. *China Safety Science Journal*, 2023, 33(S1): 196-202.
- [12] 张成林, 董抒华, 李丽君, 等. E-玻纤/环氧树脂预浸料固化动力学及其动态热力学性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(9): 152-157.  
ZHANG Chenglin, DONG Shuhua, LI Lijun, et al. Curing kinetic and dynamic thermodynamic properties of E-glass fiber/epoxy resin prepreg[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(9): 152-157.
- [13] 焦龙, 江海龙. 金属有机框架材料在催化领域的研究现状与展望[J]. *催化学报*, 2023, 45(2): 1-5.  
JIAO Long, JIANG Hailong. Metal-organic frameworks for catalysis: fundamentals and future prospects[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 45(2): 1-5.

作者简介: 单雪影 (1986—),女,安徽宿州人,博士,副教授,主要从事高分子材料改性、材料火灾安全方面的研究。E-mail: xyshan@cczu.edu.cn。