

## 含磷脒环氧树脂阻燃和热解动力学

吴勇<sup>1,2,3</sup>, 朱靖<sup>2</sup>, 汪小憨<sup>1</sup>, 邵振华<sup>1</sup>, 赵黛青<sup>1</sup>, 曾小军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450001;  
3. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 采用热重 (TG) 和微商热重 (DTG) 实验分析技术, 分别对自制的六-对氨基苯氧基环三磷脒 (PNH) 和 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DMA) 为 E51 型环氧树脂的固化剂, 研究了在氮气和空气氛围中 2 种环氧树脂的阻燃特性和热解动力学; 运用 Achar 法和 Coats-Redfern 法建立了二者的热裂解动力学模型, 得到了 2 种体系的动力学表观活化能和指前因子。研究表明, 与不含磷环氧树脂相比, 磷脒固化的环氧树脂更易发生热裂解, 而在高温阶段却明显具有阻燃特性; 磷脒固化的环氧树脂裂解后期残炭量较高, 其活化能与其阻燃机理有关: 即表观活化能越大阻燃性越强。

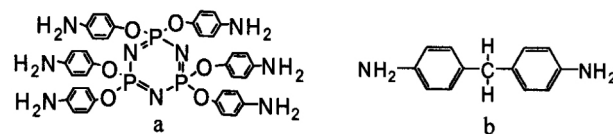
**关键词:** 磷脒化合物; 环氧树脂; 阻燃; 热分解动力学; 活化能; 机理

**中图分类号:** TQ323.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-7555(2016)03-0054-05

环氧树脂是一类具有良好粘接、耐腐蚀、绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料, 在电子、机械、化工、航空航天、运输等许多行业有着广泛的应用, 但其易燃的特性却给人们的生命和财产带来很大的隐患, 使用阻燃剂在一定程度上能减少此类灾害的发生。目前阻燃剂使用较多的是卤系和无机镁铝化合物等系列, 磷氮膨胀型阻燃剂不仅克服了卤系阻燃剂毒性大和无机阻燃剂高填充量而严重影响材料力学性能的缺点, 对高分子材料具有良好的阻燃效果, 同时也符合人类对环保的要求, 因而越来越受到关注<sup>[1,2]</sup>。一般而言, 高分子材料的燃烧行为与凝聚相和气相反应区的化学反应过程以及热传递等物理过程紧密相连, 而这些过程又与凝聚相的热降解反应密切相关, 阻燃高分子材料热分解动力学的研究对进一步认识其热分解行为和阻燃机理有着重要的意义<sup>[3,4]</sup>。

TGA 技术可以表征不同物质的热稳定性, 热分解过程中的一些动力学参数如表观活化能、指前因子、最概然机理函数等也可以根据热重分析数据计算求得, 许多动力学方法都建立在热重分析的基础之上<sup>[5,6]</sup>。磷脒系列化合物因其优良的特性成为目前各行业研究的热点<sup>[7]</sup>, 作为膨胀型阻燃剂在高分子材料中的应用也越来越受到人们的关注, 但目前还少有磷脒化合物作用于环氧树脂阻燃的热解机理和动力学研究。本文以合成的 PNH 固化剂和通常采用的 DMA 固化剂分别

对 E51 型环氧树脂预聚体进行固化, 得到 2 种不同的热固性环氧树脂, 以 TG-DTG 技术研究其在空气和氮气中的非等温热分解过程, 采用 Achar 微分法和 Coats-Redfern 积分法机理函数分别计算两者的热分解动力学参数——表观活化能 ( $E$ ) 和指前因子 ( $A$ ), 通过热降解反应的动力学参数对环氧树脂的阻燃机理进行研究。



Scheme 1 Chemical structure of PNH (a) and DMA (b)

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

双酚 A 型环氧树脂 (E51 型): 上海树脂厂; 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DMA): 化学纯; 三苯基磷: 化学纯 (2 种化合物均为国药集团化学试剂有限公司生产); 六-对氨基苯氧基环三磷脒 (PNH): 参考文献 [8] 制备。

#### 1.2 含磷脒和不含磷环氧树脂材料的制备

取 1.5 g PNH 作为固化剂, 0.01 g 三苯基磷作为固化促进剂, 对 5.0 g 环氧树脂预聚体进行固化, 在 100 °C 加热固化 2 h, 然后在 150 °C 后固化 4 h, 得到阻燃型环氧树脂; 同样为做对比, 根据环氧值和最适固化

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2016.03.010

收稿日期: 2015-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51276184); 国家重大研究计划培育项目 (91441127)

通讯联系人: 汪小憨, 主要从事化学反应动力学研究, E-mail: wangxh@ms.giec.ac.cn

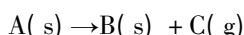
条件 取 1.4 g DMA 作为固化剂,相同质量的三苯基磷和环氧树脂 80 °C 固化 2 h,然后 150 °C 后固化 4 h,得到性能较好的环氧树脂高分子材料。

### 1.3 测试条件

采用德国 NETZSCH STA 449C 型热分析仪,分别称取制备的 PNH 和 DMA 固化的环氧树脂约 15 mg,装于铝坩埚内进行 TG-DTG 分析。升温速率为 10K/min,升温范围从 50 °C 到 800 °C,在空气和氮气 2 种气氛中测试其热分解稳定性,流速均为 30 mL/min。

## 2 反应动力学

对于固相热分解反应,其反应方程通常用下式表达:



反应速率可以用 2 种不同形式来表示:

$$\text{微分形式 } \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$\text{积分形式 } G(\alpha) = kt \quad (2)$$

根据 Arrhenius 公式  $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  代入(1)得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

以上式中:  $\alpha$ —— $t$  时刻物质已反应的质量分数(%);  
 $A$ ——指前因子( $S^{-1}$ );  
 $E$ ——反应表观活化能( $J/mol$ );  
 $R$ ——普适气体常数 8.31 ( $J/(mol \cdot K)$ );  
 $f(\alpha)$ ——反应机理函数。

在程序升温速率下,升温速率  $\beta = \frac{dT}{dt}$ ,则式(3)可转化

为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \left(\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (4)$$

方程(4)分离变量,两边取对数,得下方程即为 Achar 方程<sup>[9]</sup>。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{f(\alpha) dT}\right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

令  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ,对式(4)积分变换后推得 Coats-Redfern 积分方程<sup>[10]</sup>。

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

根据 Achar 方程和 Coats-Redfern 方程,依据实验所得到的 TG 和 DTG 曲线,选取文献中<sup>[9]</sup>常用的 15 种动力学函数表达式  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  如 Tab. 1,取一系列不同温度  $T$  相对应的失重率  $\alpha$  和  $1/T$  下的  $\ln[d\alpha/(f(\alpha) \cdot dT)]$  和  $\ln(G(\alpha)/T^2)$  值。对于某种反应,假设前置因子( $A$ )和表观活化能不随温度、压力等条件而变化,以  $1/T$  为横坐标分别对  $\ln[d\alpha/(f(\alpha) \cdot dT)]$  和  $\ln(G(\alpha)/T^2)$  作图就可以在直角坐标系上得到具有线性相关的一系列不同点,利用最小二乘法对这些点进行线性回归便得到相应的直线方程,由直线方程斜率和截距,求得不同机理函数下的动力学参数——表观活化能( $E$ )、指前因子( $A$ )以及相关系数( $R^2$ ),进而得到热裂解反应动力学方程。

Tab. 1 Common thermal decomposition mechanism function

| No. | Function               | Reaction model              | $f(\alpha)$                          | $G(\alpha)$                        |
|-----|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1   | Mampel power law       |                             | $4\alpha^{3/4}$                      | $\alpha^{1/4}$                     |
| 2   | Mampel power law       |                             | $3\alpha^{2/3}$                      | $\alpha^{1/3}$                     |
| 3   | Mampel power law       |                             | $2\alpha^{1/2}$                      | $\alpha^{1/2}$                     |
| 4   | Mampel power law       |                             | 1                                    | $\alpha$                           |
| 5   | Parabola law           | one-dimensional diffusion   | $1/(2\alpha)$                        | $\alpha^2$                         |
| 6   | Valensi                | two-dimensional diffusion   | $[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$              | $[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$            |
| 7   | Ginstling-Broushstein  | three-dimensional diffusion | $3/2 [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$   | $(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$ |
| 8   | Avrami-Erofeev         | $n = 2$                     | $2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$           |
| 9   | Avrami-Erofeev         | $n = 3$                     | $3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$           |
| 10  | Avrami-Erofeev         | $n = 4$                     | $4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$           |
| 11  | Phas boundary reaction | contraction cylinder        | $2(1-\alpha)^{1/2}$                  | $1 - (1-\alpha)^{1/2}$             |
| 12  | Phas boundary reaction | contracting sphere          | $3 - (1-\alpha)^{2/3}$               | $1 - (1-\alpha)^{1/3}$             |
| 13  | Chemical reaction      | $n = 1$                     | $(1-\alpha)$                         | $[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$            |
| 14  | Chemical reaction      | $n = 1.5$                   | $(1-\alpha)^{3/2}$                   | $2 [(1-\alpha)^{-1/2} - 1]$        |
| 15  | Chemical reaction      | $n = 2$                     | $(1-\alpha)^2$                       | $(1-\alpha)^{-1} - 1$              |

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热分解过程和热失重分析

Fig. 1, Fig. 2 分别是以 PNH 和 DMA 固化环氧树脂在 10 °C/min 的升温速率下所得到的 TG 和 DTG 曲线, Fig. 1 是在氮气氛围下, Fig. 2 是在空气氛围下测试所得到的结果。在氮气氛围下的 2 种环氧树脂 DTG 曲线都只出现 1 个峰, 表明在氮气中环氧树脂只有 1 个裂解反应阶段, PNH 固化环氧树脂在 228 °C 就已经开始裂解, 但裂解反应相对缓慢, DMA 固化环氧树脂

约 345 °C 才开始裂解, 裂解反应速率较大, 当其达到最大裂解速率温度 378 °C 时 PNH 固化树脂裂解反应几乎停止, 450 °C 以后 2 种环氧树脂基本不再发生裂解反应, 在 800 °C 时, PNH 固化环氧树脂裂解残炭量约为 30%, 明显高于 DMA 固化树脂约 18% 的残炭量。在空气氛围中 2 种树脂裂解分为 2 个阶段, 第 1 阶段和在氮气中裂解温度基本一致, 氧气主要在第 2 阶段参与反应, 它们的最终残炭量都较低, DMA 固化树脂残炭量几乎为零。

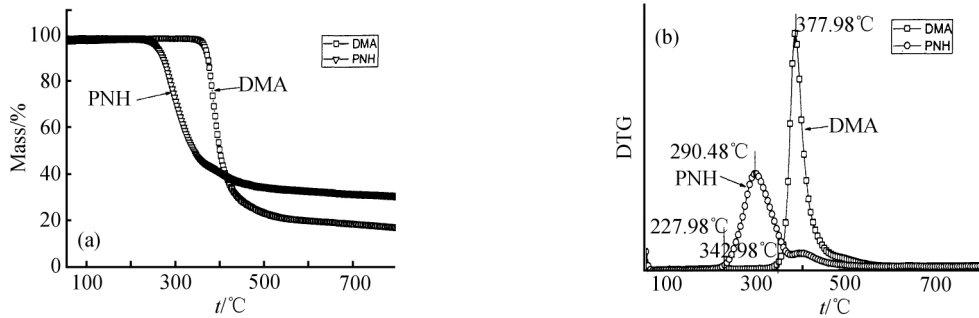


Fig. 1 TG (a) and DTG (b) curves of epoxy resin cured with PNH and DMA in N<sub>2</sub>

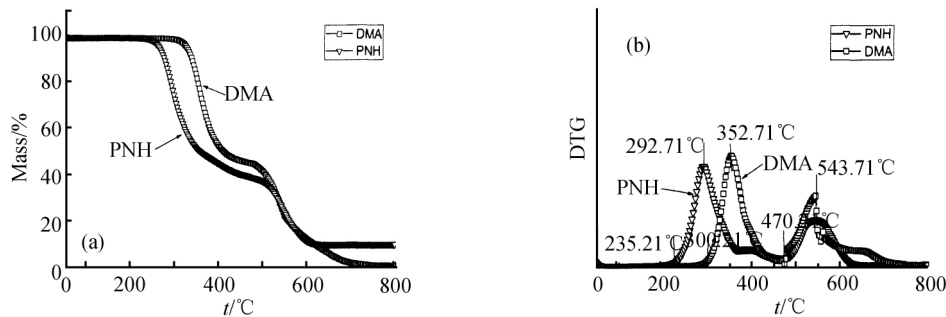


Fig. 2 TG (a) and DTG (b) curves of epoxy resin cured with PNH and DMA in air

Tab. 2 Thermal decomposition analysis for two epoxy resins

| Types of epoxy resins | Initial cracking temperature/°C | Temperature in the fastest cracking rate/°C |       | Temperature of TG at 60% /°C | 750 °C Char yield/% |      |
|-----------------------|---------------------------------|---|-------|------------------------------|---------------------|------|
|                       |                                 | one   | two   |                              |                     |      |
| PNH cured             | air                             | 235.21                                      | 290.2 | 545.2                        | 453                 | 9.6  |
|                       | N <sub>2</sub>                  | 227.98                                      | 290.5 |                              | 408                 | 31.8 |
| DMA cured             | air                             | 300.21                                      | 352.7 | 542.7                        | 503                 | 0.7  |
|                       | N <sub>2</sub>                  | 342.98                                      | 378.0 |                              | 408                 | 18.4 |

为评价 PNH 和 DMA 固化环氧树脂的热稳定性和阻燃特性, 分别选取它们在初始裂解温度、裂解速率最大时温度、热失重 60% 所对应温度和 750 °C 时热固化树脂的残炭量作为参考, 从所列数据 Tab. 2 可以看出环氧树脂在空气和氮气氛围中其最大裂解速率时的温度相差并不大, 但 PNH 环氧树脂初始裂解反应的温度明显低于 DMA 环氧树脂, 这主要是因为裂解反应刚开始时高分子结构中化学键能较弱的首先断裂,

P-N 键、P-O 键相比 C-N 键和 C-C 键键能要弱, 因此含磷氮的 PNH 环氧树脂初始分解温度较低。随着温度的升高, 在空气氛围中氧气的参与使反应进一步加剧, 更利于裂解产生 CO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> 等气体分子, 含磷氮阻燃剂随着裂解的进行, P-N 键、P-O 键断裂后会逐渐生成偏磷酸、磷酸和聚偏磷酸盐类, 磷酸是一种很强的脱水剂, 能促使被阻燃的材料脱水炭化, 覆盖材料表面形成一层残炭层, 同时表层空气中充满 CO<sub>2</sub>,

CO, NH<sub>3</sub> 等气体,隔绝了氧气阻止碳的进一步氧化,所以在 750 °C 时 PNH 固化的环氧树脂残炭量仍然较高。新型的膨胀型阻燃剂以磷、氮为主要阻燃成分,同时具有丰富的酸源、炭源和气源,是阻燃剂发展的一个趋势。

### 3.2 热分解反应动力学参数

对热分解动力学的分析,主要是在等温和非等温条件下对非均相反应速率进行研究,非等温又可以分为单一升温速率和组合升温速率 2 种方法。本研究是在单一升温速率条件下,采用 Achar 微分方程和 Coats-Redfern 积分方程<sup>[10]</sup>,根据 Tab. 1 常用的热分解机理函数计算相应的  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  并代入 Achar 方程和 Coats-Redfern 中,把所求取方程的相关数值进行线性回归得到直线方程,根据斜率和截距求取动力学参数  $E$  和  $\ln A$ 。对 PNH 和 DMA 固化的 2 种环氧树脂分别在空气和氮气氛围中进行热重分析,在空气中裂解反应分 2 个阶段,而在氮气中仅有 1 个反应阶段,分别选取 DTG 曲线从热裂解初始到峰值阶段温度(如 Fig. 1 (b) 和 Fig. 2 (b) 所示)作为动力学  $1/T$  参数,相应就得到 6 种状态下的反应机理。为从 15 种反应动力学函数的微分和积分方程中得出最符合要求的 6 种反应机理,需要把每个温度区间所对应参数分别代入 15 种微分和积分函数中计算,得到 180 个动力学方程和其线性相关系数,通过对所计算同一个函数机理的微分和

积分结果比较来判定每种状况下热解反应所遵循的机理。一般要求微分法和积分法得到线性相关系数均要大于 0.98,并都要保证最大,反应活化能大于零,微分和积分计算结果尽量一致。

通过上述方法,分别从 15 种机理函数中挑选出结果较满意的 1 组微分和积分函数,作为相应状况下的反应机理函数,6 种反应状况所对应数据列于 Tab. 3 中,从表中可以看出,除 PNH 固化环氧树脂空气中热解积分相关系数  $R^2$  和活化能较小外,其他状况的微分和积分函数计算结果都基本满足要求。实验中环氧树脂的热分解是一个复杂的过程,使用 Char 微分和 Redfern 积分法虽能得到裂解反应动力学参数—反应动力学活化能和指前因子,也需要借助一定的模式函数来求解,但模式函数也不能囊括所有物质的热解动力学。不同材料的失重速率不仅与化学反应有关,而且可能受到产物扩散或传输过程的影响,裂解条件不同,其所涉及的反应动力学机理可能会有偏差,此外 Arrhenius 公式是在均相基元化学反应中得出的结论,对复杂的非均相裂解准确性还没有得到完全的认同,而且温度选择范围越大其结果准确性越低。为使计算结果切合实际,需要对机理函数的微分和积分方程进行同时验证,使得到的结果相差最小,并选择两者的平均值作为反应动力学参数。

Tab. 3 Calculated values of kinetic parameters of two epoxy resin by Achar and Coats-Redfern method

| Type of stage  | No.     | Achar                  |                  |        | Coats-Redfern          |                  |        |         |
|----------------|---------|------------------------|------------------|--------|------------------------|------------------|--------|---------|
|                |         | $E/(J \cdot mol^{-1})$ | $\ln A/min^{-1}$ | $R^2$  | $E/(J \cdot mol^{-1})$ | $\ln A/min^{-1}$ | $R^2$  |         |
| Air            | DMA one | 5                      | 97996.49         | 35.100 | 0.99605                | 87990.32         | 26.813 | 0.9902  |
|                | DMA two | 13                     | 71468.98         | 18.949 | 0.99589                | 71382.97         | 28.007 | 0.99589 |
|                | PNH one | 5                      | 53466.61         | 23.266 | 0.98291                | 43010.84         | 13.488 | 0.9395  |
|                | PNH two | 15                     | 89229.15         | 23.835 | 0.98501                | 10254.61         | 0.0728 | 0.69497 |
| N <sub>2</sub> | PNH     | 6                      | 57653.24         | 25.034 | 0.99223                | 58207.05         | 20.693 | 0.99796 |
|                | DMA     | 6                      | 225307.03        | 73.677 | 0.99428                | 219238.38        | 67.190 | 0.99746 |

从 Tab. 3 中还可以得出在空气氛围中 DMA 固化的环氧树脂热裂解在第 1、第 2 阶段的机理函数、表观活化能和前置因子的平均值分别为:  $f_1(\alpha) = 1/(2\alpha)$ ,  $E_{D1} = 92993.41 J/mol$ ,  $\ln A_{D1} = 30.95 min^{-1}$  和  $f_2(\alpha) = 1 - \alpha$ ,  $E_{D2} = 71425.97 J/mol$ ,  $\ln A_{D2} = 23.48 min^{-1}$ , 同样 PNH 固化的环氧树脂的 2 个阶段动力学参数分别是:  $f_1(\alpha) = 1/(2\alpha)$ ,  $E_{P1} = 48238.73 J/mol$ ,  $\ln A_{P1} = 18.38 min^{-1}$  和  $f_3(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ ,  $E_{P2} = 49741.88 J/mol$ ,  $\ln A_{P2} = 11.95 min^{-1}$ 。在第 1 阶段 PNH 固化树脂热裂解活化能明显小于 DMA 固化树脂的活化能,这也是前者热裂解反应初始温度低于后者的原因,说明热解

反应中,分子间键能越小反应活化能越低。和第 1 阶段相比,可以初步看出第 2 阶段 DMA 固化树脂的反应表观活化能降低,而 PNH 固化树脂活化能增加,这进一步说明含磷脲阻燃剂主要是在高温阶段起阻燃作用,较大的活化能一定程度上减缓了被阻燃材料的进一步裂解。

DMA 和 PNH 固化环氧树脂在氮气中裂解的反应活化能和前置因子平均值分别为:  $E_D = 222272.7 J/mol$ ,  $\ln A_D = 70.43 min^{-1}$  和  $E_P = 57930.14 J/mol$ ,  $\ln A_P = 22.86 min^{-1}$ , 反应机理函数均为  $f_4(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$ 。DMA 固化树脂在氮气氛围中裂解的活化能

是6种反应机理函数中最大的,这也是其初始裂解温度比较高的原因之一,PNH树脂在氮气中裂解活化能和其在空气中第1阶段的相差不大,反应的初始裂解温度也基本一致。从Tab.3中还可以看出2种环氧树脂空气中裂解的第1阶段反应机理函数相同,在氮气氛围中的裂解机理函数也相同,均为扩散机理模型,但是前者(机理函数5)在空气中为一维扩散机理函数,后者(机理函数6)为二维扩散机理函数,这可能是裂解氛围不同所导致。空气中第2阶段的2种树脂裂解机理函数13号和15号都属于化学反应模型。尽管2种热固性树脂固化剂不同,但固化剂的量相对较小,总体来说热固化后2种环氧树脂的结构差别不大,在相同条件下热裂解机理函数一致,说明在一定程度上可能存在一个通用型机理模型。

#### 4 结论

用合成的膨胀型磷氮固化剂PNH对环氧树脂预聚体进行固化得到阻燃型环氧树脂,和常用DMA固化的环氧树脂热裂解分析比较,分别从热重和动力学表观活化能两方面分析都可以得出在高温阶段磷氮阻燃剂具有很好的阻燃效果。使用Achar微分和Coats-Redfern积分机理方程对2种环氧树脂在空气和氮气氛围中的热裂解反应动力学比较,得到了它们的裂解动力学方程,并推断环氧树脂类高分子材料在空气和氮气氛围中裂解机理不同,但在相同条件下,结构相似的热裂解反应动力学模型可能具有一定的通用性。

#### 参考文献:

- [1] Li B, Xu M J. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91: 1380-1386.
- [2] Wang D Y, Liu Y, Wang Y Z. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92: 1592-1598.
- [3] Siat C, Bourbigot S, Le Bras M. Thermal behaviour of polyamide-6-based intumescent formulations—a kinetic study [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 1997, 58: 303-313.
- [4] Chen Y H, Wang Q. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in-situ prepared in twin-screw extruder [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92: 280-291.
- [5] Liang H B, Ding J, Shi W F. Kinetics and mechanism of thermal oxidative degradation of UV cured epoxy acrylate/ phosphate triacrylate blends [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, 86: 217-223.
- [6] Corneliu H, Tachita V B, Oana P. Kinetics of thermal degradation in non-isothermal conditions of some phosphorus-containing polyesters and polyesterimides [J]. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43: 980-988.
- [7] Allcock H R. A perspective of polyphosphazene research [J]. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2006, 4: 277-294.
- [8] 吴勇. 环三磷腈含氧衍生物的合成及其对环氧树脂的阻燃研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2011: 29-32.
- [9] 曾文茹, 周允基, 霍然, 等. 非等温动力学积分-微分法研究聚苯乙烯热解反应机理及动力学参数 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22 (5): 162-165.
- [10] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 65.

### Thermal Decomposition Kinetics and Flame Retardance of Phosphazene-Containing Epoxy Resin

Yong Wu<sup>1,2,3</sup>, Jing Zhu<sup>2</sup>, Xiaohan Wang<sup>1</sup>, Zhenhua Shao<sup>1</sup>, Daiqing Zhao<sup>1</sup>, Xiaojun Zeng<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

3. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**ABSTRACT:** The thermal decomposition kinetics and flame retardant property of epoxy resin cured with phosphazene and non-phosphorus curing agent in N<sub>2</sub> and air atmosphere respectively were studied by TG-DTG. Six thermal decomposition kinetics model were affirmed and their activation energy, pre-exponential factor were also calculated through the Achar and Coats-Redfern methods. The results show that even though decomposed easily in the initial heating phase, the phosphazene-containing epoxy resin has an obvious flame retardant effect during high-temperature phase and a higher char yield in later thermal cracking compared with the non-phosphorus containing epoxy resin. In some extent, the activation energy has a great relationship with the flame retardant mechanism.

**Keywords:** phosphazene; epoxy resin; flame retardance; thermal decomposition kinetics; activation energy; mechanism