

含磷/氮/硫环交联磷腈微纳米管的合成及对环氧树脂的阻燃作用

赵师师¹, 贺梦¹, 宋文尧¹, 张冲¹, 徐建中¹, 马海云^{1,2}

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 2. 河北省分析科学技术重点实验室, 保定 071002)

摘要 采用原位模板法,以六氯环三磷腈(HCCP)和二羟基二苯砒(BPS)为原料合成了一种环状交联型不溶不熔的磷腈大分子——聚环三磷腈-二羟基二苯砒(PZS)微纳米管,研究了PZS对环氧树脂(EP)的阻燃作用及阻燃机理.利用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)对PZS微纳米管进行了表征;采用热重分析(TG)考察了EP/PZS阻燃材料的热稳定性,并通过极限氧指数(LOI)和微型量热分析(MCC)测试了EP/PZS的阻燃性能.热降解实验结果表明,PZS微纳米管的加入使环氧树脂热降解温度降低,但残炭率显著提高.PZS微纳米管可以显著提高环氧树脂的阻燃性能,当阻燃剂添加量为5%时,环氧树脂的残炭率提高了46%,热释放速率峰值降低了约40%;LOI值从纯环氧树脂的26.0%提高到了30.6%.PZS微纳米管的加入还增强了环氧树脂的力学强度.阻燃性能的显著提高和力学性能的改善归因于PZS微纳米管在环氧树脂基体中的良好分散,以及燃烧炭化过程中生成的石墨化程度较高的类石墨烯结构的残炭,具有较高的抗氧化能力.研究表明,PZS微纳米管是一种优良、高效的具有潜在应用价值的阻燃剂.

关键词 含磷/氮/硫交联磷腈微纳米管; 阻燃; 环氧树脂; 聚环三磷腈-二羟基二苯砒

中图分类号 O631.2

文献标志码 A

环氧树脂因具有优异的耐化学性、电绝缘性及胶黏性等广泛应用于涂料及黏合剂等行业^[1-3].然而,环氧树脂的易燃性使其在交通运输、电子行业及建筑业的使用受到限制,因此对环氧树脂进行阻燃研究势在必行.近年来,对环氧树脂的阻燃性进行了大量研究.其中含卤阻燃剂具有较高的阻燃效率,但因其燃烧过程中放出有毒气体,逐渐被限制使用.目前,无卤阻燃剂主要有含磷^[4-7]、含硅^[8-10]、含氮^[5,11]及含硫^[12]的阻燃剂.这些阻燃剂都有添加量大及阻燃效率不高的缺点.

磷腈类阻燃剂是一种磷氮系阻燃剂,是多功能的有机-无机杂化材料,具有许多优异性能.其中六氯环三磷腈骨架中无机基团($—P=N—$)的存在和侧基结构单元的多样性为功能性材料的制备提供了极大的可能^[13-15].付建伟等^[16]利用原位模板法合成了聚环三磷腈-二羟基二苯砒(PZS)微纳米管,并将其应用于超级电容器^[17]、涂料^[18,19]及纳米电缆^[20]等领域.PZS微纳米管中含有的P、N及S元素均为阻燃元素,预期会起到良好的阻燃作用.PZS微纳米管与碳纳米管相似的结构将对树脂基体起到增强作用,PZS的活性羟基也有助于其在环氧树脂基体中的分散.可以预见PZS微纳米管对环氧树脂的阻燃效果及力学强度有增强作用.目前还很少见到PZS微纳米管在阻燃体系中的应用.本文合成了PZS微纳米管,考察了其对于环氧树脂的阻燃效果及力学强度的影响,并对PZS的阻燃及增强机理进行探讨,为开发新型磷腈阻燃剂及环氧树脂阻燃体系提供思路及理论指导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氯环三磷腈(HCCP),淄博蓝印化工有限责任公司;4,4'-二羟基二苯砒(BPS),阿拉丁试剂上

收稿日期: 2017-04-13. 网络出版日期: 2017-11-07.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(批准号: 20131301120006)和教育部留学回国人员科研启动基金资助.

联系人简介: 马海云,男,博士,副教授,主要从事高分子纳米材料研究. E-mail: coffee1123@126.com

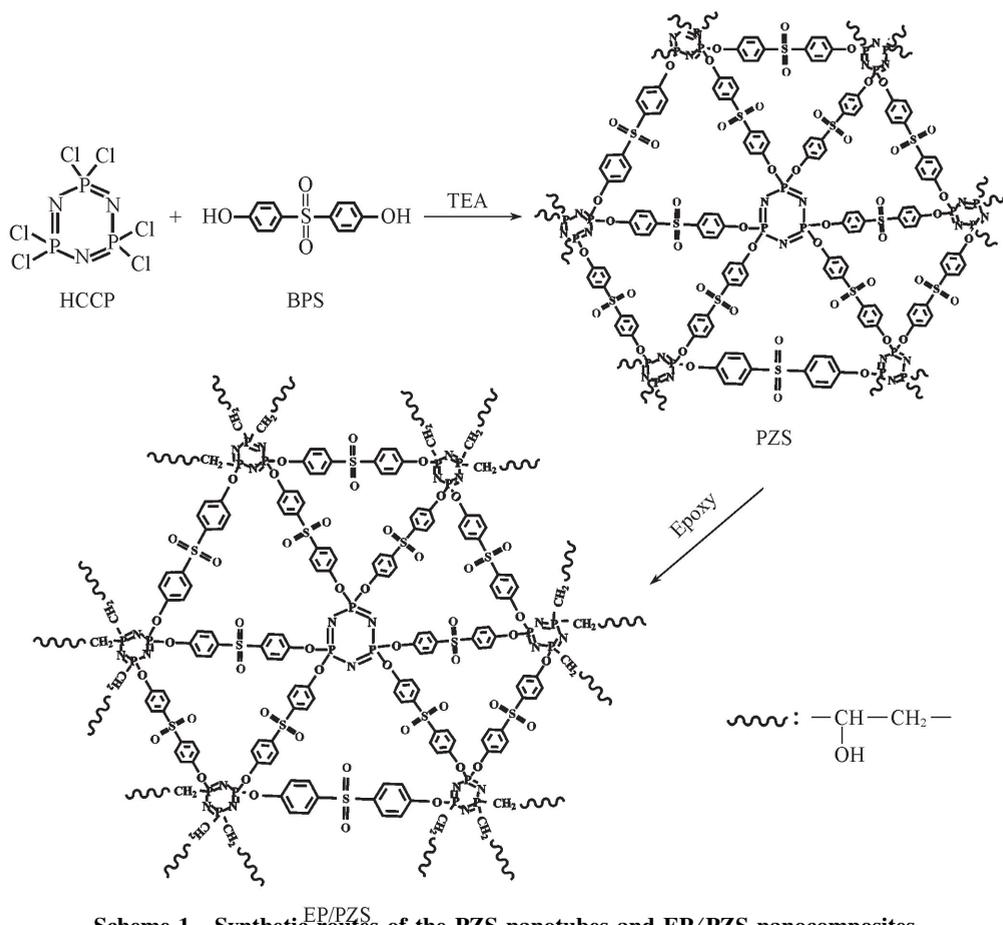
海有限公司; 四氢呋喃(THF), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三乙胺(TEA), 天津市光复精细化工研究所; 环氧树脂(EP-44), 巴陵石化环氧树脂厂; 间苯二胺, 麦克林化学试剂有限公司.

Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪, 德国 Bruker 公司, KBr 压片; STA 449CQMS403C 型热重分析仪(TG), 德国耐驰公司; JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM), 美国 FEI 公司; HC-3 型临界氧指数测试仪, 南京江宁分析仪器有限公司; D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪, 德国布鲁克仪器有限公司; MCC-1 型微型量热仪, 美国 Govmark 公司; 微机控制电子万能拉伸试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 PZS 微纳米管的制备 将 0.4 g HCCP 和 50 mL 四氢呋喃加入三颈烧瓶中, 待 HCCP 溶解后, 加入 1.4 mL TEA, 在超声波清洗器中超声 10 min, 混合均匀. 将 0.86 g BPS 溶于 50 mL 四氢呋喃中, 并滴加到上述混合溶液中, 滴加时间为 1 h, 反应 9.5 h. 反应产物经四氢呋喃和去离子水各洗涤 3 次后于 60 °C 真空干燥 6 h 至恒重.

1.2.2 EP/PZS 阻燃材料的制备 将 50 g EP 加入锥形瓶中, 于 60 °C 磁力搅拌 10 min, 分别加入 0, 0.5(1%), 1.5(3%) 和 2.5 g(5%) PZS 微纳米管, 搅拌 30 min, 充分混合, 加入 5.5 g 间苯二胺, 搅拌 20 min (全程在真空状态下操作). 在模具中浇铸, 于 60 °C 真空脱气 20 min, 最后于 80 °C 固化 2 h, 再升温至 150 °C 继续固化 3 h, 得到阻燃样条. 反应过程示意图如 Scheme 1 所示.



2 结果与讨论

2.1 PZS 微纳米管表征

图 1 为 HCCP, BPS 和 PZS 微纳米管的红外光谱图. 从图 1 可以看出, PZS 微纳米管在 1588 和 1490 cm^{-1} 处有 2 个强的吸收峰, 对应苯环中碳碳双键 $\text{C}=\text{C}(\text{Ph})$ 的共振吸收, 在 1293 和 1152 cm^{-1} 处

的吸收峰对应磺基($O=S=O$)的共振吸收峰, 这些吸收峰的存在证明了 PZS 微纳米管保留了 BPS 的基本结构; PZS 微纳米管在 1186 和 881 cm^{-1} 处各有一个宽吸收峰, 分别对应 $P=N$ 和 $P-N$ 的共振吸收, 表明 PZS 微纳米管保留了 HCCP 的基本骨架结构; 此外, 在 940 cm^{-1} 处的强吸收谱带对应 $P-O-(Ph)$ 的共振吸收, 表明在 PZS 微纳米管中有新的磷氧碳键($P-O-C$)生成. 可以证实 HCCP 与 BPS 发生了缩聚反应.

图 2 给出了 PZS 微纳米管的形貌及元素组成. 由图 2(A)可以看出, PZS 微纳米管表面粗糙, 由许多小颗粒堆积而成, 平均直径约为 200 nm , 长度为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$, 长径比范围为 $15\sim 25$; 由图 2(A)插图可知, PZS 微纳米管为白色流散性粉末. 由图 2(B)可见, PZS 微纳米管具有因三乙胺盐模板剂而形成的中空且两端封闭的结构, 其中内径为 $30\sim 40\text{ nm}$, 这是由反应过程中生成的起到模板作用的三乙胺盐经水洗后留下的. 由能谱分析(EDS)[图 2(C)]和透射电镜元素面分布图谱[图 2(D)]可知, PZS 微纳米管表面主要含有 C, N, O, P, S 及少量未反应完全的 Cl 元素, 其理论含量(% , 实验值)分别为 C 55.17(42.35), N 5.36(1.68), P 12.26(19.18), S 11.88(16.36), Cl 0(4.51). 各元素在微纳米管表面均匀分布, 这也从侧面印证了 PZS 微纳米管是由 HCCP 和 BPS 发生反应得到的. 此外 N, P 和 S 的原子含量与高度交联结构的 PZS($C_{36}H_{24}N_3O_6P_3S_3$)的理论原子含量接近[图 2(C)], 这也表明所合成产物具有高度交联结构.

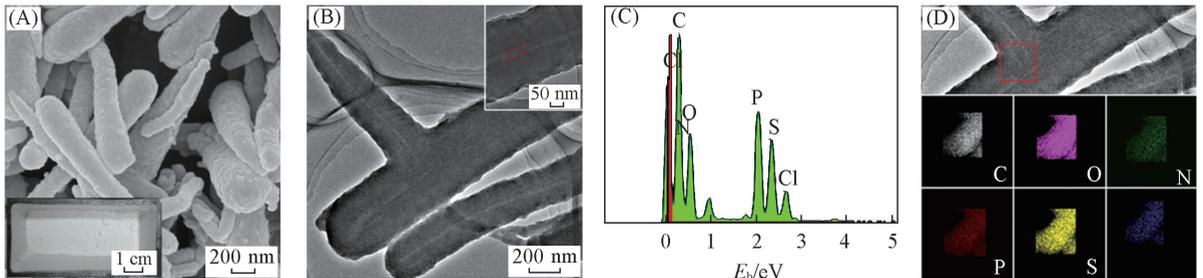


Fig.2 SEM(A), TEM(B), EDS(C) and element mapping(D) images of the PZS nanotubes

2.2 热降解性能

图 3 为阻燃前后 PZS 微纳米管及阻燃环氧树脂复合材料在 N_2 气氛中热失重及失重微分曲线. 表 1 是其对应数据. 可以看出, PZS 微纳米管初始分解温度为 $395.0\text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的热稳定性; PZS 微纳米管的热降解为一步降解, 降解温度范围为 $450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$, 当温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PZS 微纳米管残炭率达

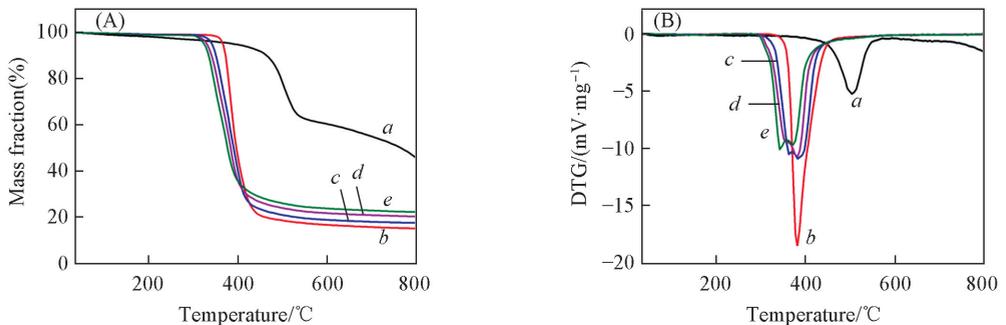


Fig.3 TG(A) and DTG(B) curves of PZS nanotubes, EP, EP/PZS nanocomposites at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under N_2 atmosphere

a. PZS; b. EP; c. EP/PZS-1%; d. EP/PZS-3%; e. EP/PZS-5%.

46.0%，说明 PZS 微纳米管在受热时趋向于脱水成炭而非分解气化，具有优异的成炭能力。由图 3(A) 可知，随着阻燃剂添加量的增多，阻燃后环氧树脂的初始分解温度及最大降解速率对应的温度较纯环氧树脂有降低的趋势，但最终残炭量逐渐增加，且残炭量显著高于理论值。当阻燃剂添加质量分数为 5% 时，残炭量从纯环氧树脂的 15.4% 增加到 22.5%，增加了 46.1%。由图 3(B) 可知，加入阻燃剂前后，环氧树脂复合材料的热降解均为一步降解，但热降解速率随 PZS 微纳米管加入量的增加呈明显降低趋势，且更早趋于稳定。热降解温度的降低说明 PZS 微纳米管的加入对环氧树脂有催化降解作用，而最终残炭量的显著提高说明 PZS 微纳米管在催化环氧树脂降解的同时能促进环氧树脂交联成炭。由于 PZS 中的 P—O—C 键断裂生成多聚磷酸，磷酸进而催化环氧树脂脱水成炭，导致残炭量增多。

Table 1 Thermogravimetric properties of PZS nanotubes, EP and EP/PZS nanocomposites

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 800 $^{\circ}\text{C}/(\%)$	Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 800 $^{\circ}\text{C}/(\%)$
Neat EP	366.4	381.4	15.4	EP/PZS-3%	330.3	381.2	20.5
PZS	395.0	503.9	46.0	EP/PZS-5%	324.6	342.9	22.5
EP/PZS-1%	341.6	382.4	17.8				

2.3 阻燃性能

极限氧指数(LOI)是一种常用的表征材料燃烧性能的方法。极限氧指数越高，说明材料的阻燃性能越好。图 4(A) 为阻燃前后环氧树脂的 LOI 值。由图 4(A) 可知，加入阻燃剂后，环氧树脂的极限氧指数显著提高。其中，阻燃剂添加量为 5% 时，LOI 值从纯环氧树脂的 26.0% 增加到 30.6%。在 LOI 测试过程中可以明显地观察到纯环氧树脂在燃烧过程中产生大量的烟，并只产生很少量的残炭。而随着阻燃剂加入量的增多，阻燃材料燃烧速度明显减慢，烟释放量显著降低，且最后有大量残炭生成(图 5)。

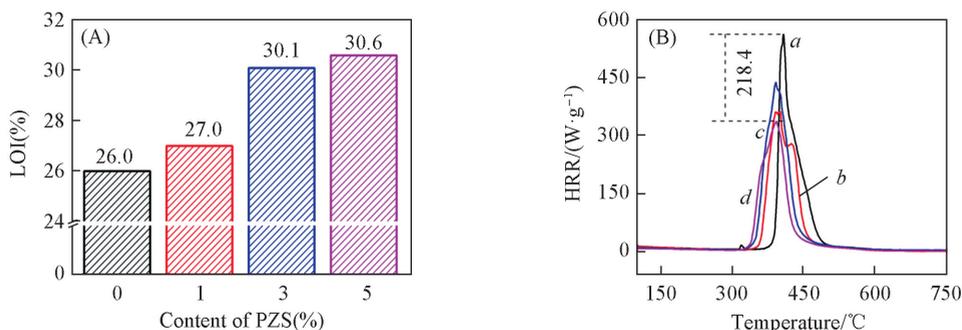


Fig.4 LOI values(A) and HRR curves(B) of EP and PZS/EP nanocomposites

a. EP; b. EP/PZS-1%; c. EP/PZS-3%; d. EP/PZS-5%.

为了进一步研究 PZS 微纳米管对 EP 燃烧性能的影响，对阻燃前后的样品进行了微型量热测试[图 4(B)]。微型量热仪可以仅用非常少的样品量就可以模拟中等规模的燃烧情况，测试材料的热释放速率系数(HRR)等数据，是对极限氧指数等传统阻燃测试方法的有力补充。由图 4(B) 可知，添加阻燃剂之后，环氧树脂达到最大热释放速率的温度明显提前，热释放速率和总放热量也明显降低，当阻燃剂添加量为 5% 时，HRR 较纯环氧树脂降低了 40%，从而显著延缓环氧树脂基材的燃烧。

2.4 阻燃机理

由热重及阻燃性能测试结果可知，PZS 微纳米管能促进环氧树脂的提前分解并能催化其成炭，从而提高阻燃效果。对阻燃剂及阻燃体系残炭微观结构的考察对研究材料的阻燃机理有着重要作用。PZS 微纳米管在惰气氛条件下高温炭化后的微观形貌和结构如图 6 所示。由图 6(A) 可见，纤维经 800 $^{\circ}\text{C}$

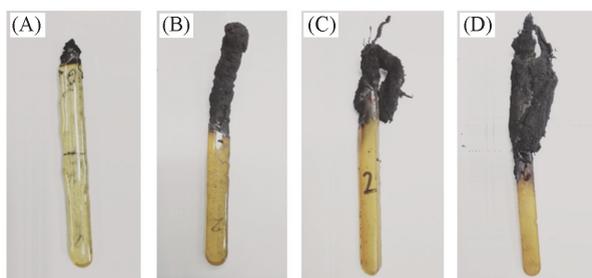


Fig.5 Residue chars of EP and EP/PZS nanocomposites at the end of LOI tests

(A) EP; (B) EP/PZS-1%; (C) EP/PZS-3%; (D) EP/PZS-5%.

炭化后不再保持纤维形貌, 残炭层密实, 表面有许多连续的未被冲破的凹陷. 这是由 PZS 微纳米管在分解过程中产生的不燃性气体所导致的. 用 TEM 观察 PZS 微纳米管的残炭结构[图 6(B)], 可见残炭呈现薄片状结构, 平均长度为 1.2 μm . 由高分辨图[图 6(C)]及电子衍射分析可知, 残炭是由具有不同取向和多晶结构的层数约为 20~30 层片层状类石墨烯结构组成的. 这种密实的片层状炭层结构可以阻止氧气扩散入正在降解的聚合物材料中, 从而有效地保护基材. 此外由图 6(D) 的 EDS 图谱显示残炭主要含有 C, O, P 和 S 元素, 各元素含量(%)分别为: C 90.03, O 4.64, S 4.38, P 0.95, 可见 P/S 的质量比为 0.22/1, 与降解前 PZS 微纳米管中 P/S 质量比(1.17/1)相比明显降低, 表明阻燃剂兼具气相、凝固相阻燃机理.

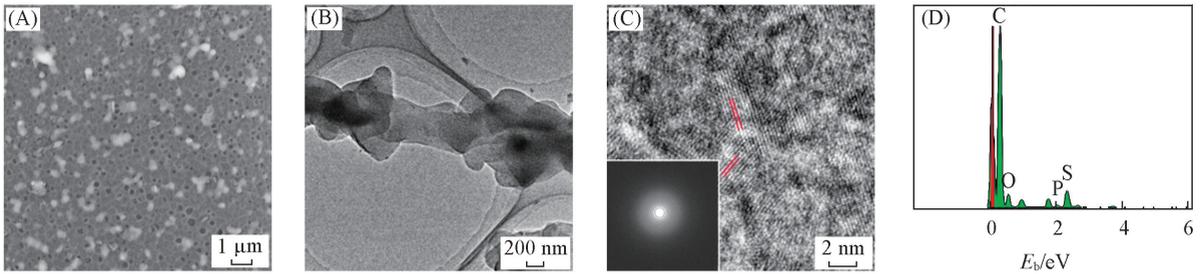


Fig.6 SEM (A), TEM (B), HRTEM (C) and EDS (D) images of the chars of PZS nanotubes at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under N_2 atmosphere

Inset of (C): TEM electron diffraction image.

最终残炭的石墨化程度是考察阻燃机理一个重要的参数, 石墨化程度反应了阻燃体系最终残炭由湍流状的无定形炭向石墨结构炭的转变程度, 不同的炭层结构对材料的燃烧过程有极大的影响. XRD 能够有效地表征炭材料晶型结构的变化, 在 XRD 谱图中石墨片层(002)晶面的衍射表明其石墨微晶对 X 射线的对称反射^[21]. 通过 Bragg 方程的计算可得到(002)晶面的层间距, 根据 Maire 及 Mering^[22] 给出的模型, 残炭的石墨化程度(g)可用下式计算:

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\%$$

式中: 0.3440(nm) 为完全没有经过石墨化处理炭(Fully non-graphitized carbon)晶体片层的层间距; 0.3354(nm) 为完美石墨晶体片层的层间距, d_{002} 为根据 XRD 结果计算所得的石墨片层的层间距. 对残炭而言, 石墨化程度越高, 抗氧化能力越强. 图 7(A) 是 PZS 微纳米管残炭的 XRD 谱图, 经过计算可知, PZS 微纳米管残炭中石墨的 d_{002} 为 0.3407 nm, 石墨化程度 $g=38.4\%$, 说明阻燃剂残炭具有较高的石墨化程度, 抗氧化能力较高. 当材料受热温度上升时, 较小的芳环结构、非平面的 sp^3 杂化交联结构以及体系内一些残留的 C—H 键开始断裂, 可燃性气体逸出. 其它芳香环结构层叠堆砌形成有序的石墨状炭层. 在这个过程中, 由于 PZS 微纳米管天然的环交联六元环结构, 更有利于最终石墨微晶进行重组并进一步形成三维有序的石墨晶体结构. 类石墨烯的石墨结构残炭具有较高的抗氧化性并起到优良的屏障保护作用, 导致 PZS 微纳米管具有优异的成炭能力和阻燃能力.

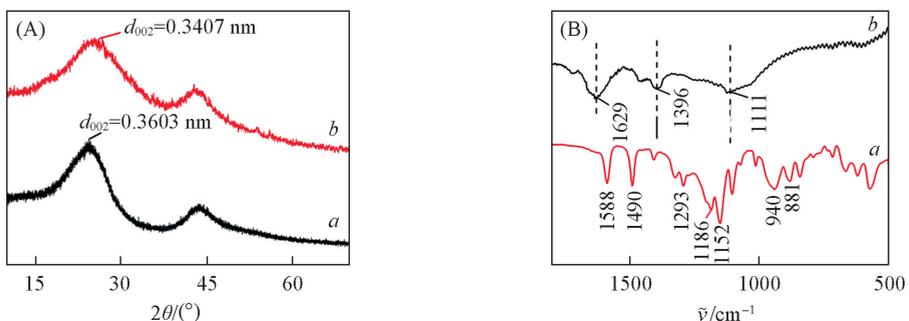


Fig.7 XRD profiles (A) and FTIR spectra (B) of chars of EP (a) and PZS nanotubes (b)

为了进一步探究阻燃机理,对阻燃剂残炭进行了红外光谱表征.图7(B)为PZS微纳米管炭化前后红外谱图.由图7(B)可知,成炭后PZS微纳米管 1293 和 1152 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), 1588 和 1490 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$), 1186 cm^{-1} ($\text{P}=\text{N}$), 881 cm^{-1} ($\text{P}-\text{N}$), 940 cm^{-1} [$\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})$]处的特征峰均消失.在 1111 cm^{-1} 处出现新的 $\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$ 键的特征吸收峰,从而可以证实 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键断裂产生磷酸催化基材炭化生成芳香结构的残炭; 1629 cm^{-1} 处代表残炭芳香结构中 $\text{C}=\text{C}$ 键振动的吸收峰.由此可知,PZS微纳米管在降解过程中生成磷酸,催化环氧树脂成炭.

2.5 力学性能

对高分子材料的阻燃研究中,阻燃性能的提高往往伴随力学性能的恶化.因而解决阻燃性能与力学强度之间的矛盾一直是高分子材料阻燃研究的难点之一.PZS微纳米管表面存在丰富的活性羟基且结构类似碳纳米管,阻燃剂与环氧树脂间的界面作用增强,因而在拥有阻燃性能的同时会兼顾提高材料的力学性能.图8为PZS微纳米管阻燃环氧树脂的应力-应变曲线.由图8可知,随着PZS微纳米管阻燃剂含量的增加,环氧树脂的拉伸模量分别为 2.55 , 2.61 , 2.70 和 2.75 MPa ,拉伸模量逐步增大,材料的刚性、抗形变性也逐步增强.

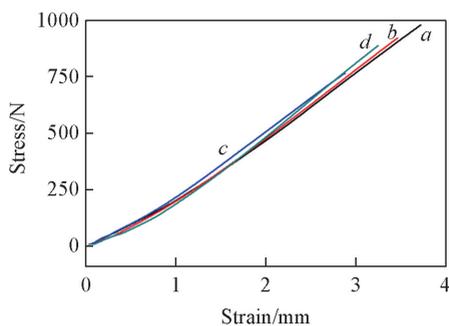


Fig.8 Typical stress-strain curves of the EP and EP/PZS nanocomposites

a. EP; b. EP/PZS-1%; c. EP/PZS-3%; d. EP/PZS-5%.

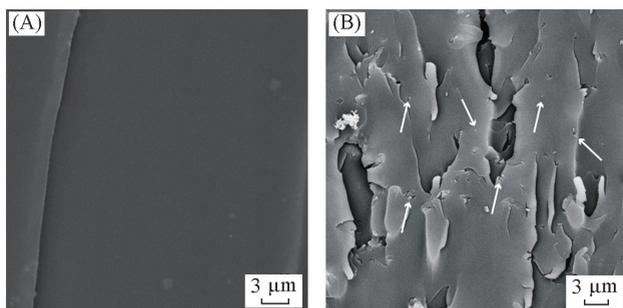


Fig.9 SEM images of fracture section of EP(A) and EP/PZS nanocomposites(3%)(B)

阻燃前后的环氧样条经液氮脆断,断面经SEM观察,结果如图9所示.可见纯环氧树脂断面光滑平整[图9(A)],表现为典型的脆性断裂;而阻燃后环氧样条的断面[图9(B)]则比较粗糙,如箭头所示,PZS微纳米管在环氧树脂基体中分散较为分散,从断面处可以明显看到在应力作用下PZS微纳米管被拔出断裂时与环氧树脂基体的相界面,说明阻燃剂与基材间有较强的界面作用.

3 结 论

合成了一种环状交联型不溶不熔的磷腈大分子——PZS微纳米管.TG结果表明,PZS微纳米管热稳定性高,是一种优异的成炭剂.PZS微纳米管对环氧树脂进行阻燃,当PZS微纳米管添加量为5%时,样条残炭率($800\text{ }^{\circ}\text{C}$)、氧指数分别提高了46%和4.6%,HRR降低约40%.机理研究结果表明,PZS微纳米管残炭的石墨化程度高,抗氧化能力强,对环氧树脂是一种高效阻燃剂.此外,PZS微纳米管的加入还增强了环氧树脂的力学强度.结果表明,PZS微纳米管对环氧树脂是一种优良、高效,具有潜在应用价值的阻燃剂.

参 考 文 献

- [1] Mariappan T., Wilkie C. A., *Fire and Materials*, **2014**, 38(5), 588—598
- [2] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., *Materials*, **2010**, 3(8), 4300—4327
- [3] Tan Y., Shao Z. B., Chen X. F., Long J. W., Chen L., Wang Y. Z., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7(32), 17919—17928
- [4] Carja I. D., Serbezeanu D., Vlad-Bubulac T., Hamciuc C., Coroaba A., Lisa G., Lopez C. G., Soriano M. F., Perez V. F., Sanchez M. D. R., *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(38), 16230—16241
- [5] Tang S., Wachtendorf V., Klack P., Qian L. J., Dong Y. P., Schartel B., *RSC Advances*, **2017**, 7(2), 720—728
- [6] Zhao X. M., Xiao D., Alonso J. P., Wang D. Y., *Materials & Design*, **2017**, 1145, 623—632

- [7] Ma C., Yu B., Hong N. N., Pan Y., Hu W. Z., Hu Y., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2016**, 55(41), 10868—10879
- [8] Huang Y. W., Song S. Q., Yang Y., Cao K., Yang J. X., Chang G. J., *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(31), 15935—15943
- [9] Qiu S. L., Xing W. Y., Feng X. M., Yu B., Mu X. W., Yuen R. K. K., Hu Y., *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 3095, 802—814
- [10] Wei Z. J., Liu W. Q., Li H. J., Ma S. Q., Yan Z. L., *Acta Polymerica Sinica*, **2012**, 5(2), 148—153(魏振杰, 刘伟区, 李宏静, 马松琪, 闫振龙. 高分子学报, **2012**, 5(2), 148—153)
- [11] Yang S., Zhang Q. X., Hu Y. F., *Polymer Degradation and Stability*, **2016**, 1335, 358—366
- [12] Jian R., Wang P., Duan W., Wang J., Zheng X., Weng J., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2016**, 55(44), 11520—11527
- [13] Qiu S. L., Xing W. Y., Mu X. W., Feng X. M., Ma C., Yuen R. K. K., Hu Y., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8(47), 32528—32540
- [14] Yang S., Wang J., Huo S. Q., Wang J. P., Tang Y. S., *Polymer Degradation and Stability*, **2016**, 126, 9—16
- [15] Zhao B., Liang W. J., Wang J. S., Li F., Liu Y. Q., *Polymer Degradation and Stability*, **2016**, 133, 162—173
- [16] Fu J., Huang X., Zhu L., Tang X., *Scripta Materialia*, **2008**, 58(12), 1047—1049
- [17] Jiang J., Chen H., Wang Z., Bao L., Qiang Y., Guan S., Chen J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, 452, 54—61
- [18] Li S. Y., Qiu S. L., Yu B., Tang G., Xing W. Y., Hu Y., *RCS Advances*, **2016**, 6(4), 3025—3031
- [19] Qiu S., Li S., Tao Y., Feng X., Yu B., Mu X., Xing W., Hu Y., Jie G., *RCS Advances*, **2015**, 5(90), 73775—73782
- [20] Fu J. W., Huang X. B., Huang Y. W., Pan Y., Zhu Y., Tang X. Z., *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112(43), 16840—16844
- [21] Ma H. Y., Tong L. F., Xu Z. B., Fang Z. P., *Nanotechnology*, **2007**, 18(37), 1—8
- [22] Maire J., Mering J., *Chemical Physics Carbon*, **1970**, 6, 125—130

Synthesis of a Phosphorus/Nitrogen/Sulphur Containing Phosphazene Micro-Nanotube and Its Flame Retardancy on Epoxy Nanocomposite[†]

ZHAO Shishi¹, HE Meng¹, SONG Wenyao¹, ZHANG Chong¹, XU Jianzhong¹, MA Haiyun^{1,2*}

(1. College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University,

2. Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Baoding 071002, China)

Abstract A highly cross-linked poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) (PZS) nanotubes were synthesized *via* an *in situ* template method using cyclotriphosphazene (HCCP) and 4,4'-sulfonyldiphenol (BPS) as raw materials. PZS micro-nanotubes were applied on epoxy resin (EP) and the flame retarded mechanism was studied. The PZS micro-nanotubes were characterized by SEM, TEM, EDS and element Mapping. The thermal stability of PZS/EP nanocomposites were explored through TG, as compared to that of EP, and the flammability was investigated by microscale combustion calorimeter (MCC) and limit oxygen index (LOI) tests. The TGA results showed that a decreased initial degradation temperature, the residue chars were greatly improved. The flame retardancy was significantly enhanced by the addition of PZS micro-nanotubes. The residue char was improved 46% and the heat release rate was reduced 40% under addition of PZS micro-nanotubes (5%). The LOI value was also improved from 26.0% to 30.6%. The mechanical strength was also improved by the addition of PZS micro-nanotubes. The improvement of flame retardancy can be ascribed to the good dispersion and the formation of graphene-like structure during combustion of PZS/EP nanocomposites. In conclusion, PZS micro-nanotube is a kind of excellent flame retardant with potential application value.

Keywords Phosphorus/Nitrogen/Sulphur containing phosphazene micro-nanotube; Flame retardancy; Epoxy; Poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol)

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No.20131301120006) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, China.