

文章编号:1001-0645(2006)03-0279-04

含磷环氧树脂的合成及阻燃研究

郝建薇¹, 熊燕兵², 张涛²

(1. 北京理工大学 阻燃材料研究国家专业实验室, 北京 100081;

2. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与双酚 A 型环氧化物(E-51)反应,合成了含磷反应型阻燃环氧化物(E-P),在间苯二胺固化剂作用下,利用 E-P 制备了含磷反应型阻燃环氧树脂(EP-P)。采用傅里叶红外光谱(FTIR)和热失重分析(TGA)分别对 E-P 的结构及 EP-P 的热分解行为进行了表征;通过浸水实验,采用极限氧指数(LOI)和 UL-94 垂直燃烧等方法对比研究了 EP-P 与添加聚磷酸铵(APP 422)的添加型阻燃环氧树脂 EP-AP 的阻燃剂抗迁出性。结果表明,含磷反应型阻燃环氧树脂 EP-P 比添加型阻燃环氧树脂 EP-AP 的阻燃效率高、阻燃耐久性更强。

关键词: 环氧树脂; DOPO; 本质阻燃; 阻燃性**中图分类号:** TQ 323.5 **文献标识码:** A

Flame Retardancy Study on Phosphorus-Containing Epoxy Resin Synthesized by the Reaction of DOPO and the Diglycidyl Ether of Bisphenol A

HAO Jian-wei¹, XIONG Yan-bing², ZHANG Tao²

(1. National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel phosphorus-containing epoxy resin was synthesized by the reaction of DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) and the diglycidyl ether of bisphenol A. The thermostability and flame retardancy after water immersion of phosphorus-containing epoxy resin were characterized by thermogravimetry analysis, limiting oxygen index test and UL-94 vertical combustion test. Test results showed that the intrinsically flame-retardant phosphorus-containing epoxy resin had better thermostability and more persistent flame retardancy, when compared with the phosphate-containing cases.

Key words: epoxy resin; DOPO; intrinsically flame retardant; flame retardancy

环氧树脂是一类具有良好性能的热固性高分子合成材料,广泛用于金属与非金属材料的粘结、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料及玻璃钢复合材料的生产中。

但环氧树脂的易燃性及离火后的持续自燃使其应用受到限制,阻燃研究十分必要。目前,电子电器领域线路板及封装用基础环氧树脂主要是四溴双酚 A

收稿日期: 2005-08-29

基金项目: 国家部委预研基金项目(51412010103BQ0129)

作者简介: 郝建薇(1957-),女,副教授, E-mail: hjw@bit.edu.cn.

反应型阻燃体系, 阻燃效果显著, 但燃烧产生大量含有腐蚀性气体的烟雾. 出于环境保护要求, 无卤阻燃替代技术的需求十分迫切. 研究表明, 在高聚物分子链中引入少量磷元素, 不仅能使材料具备阻燃性能, 同时能够保持良好的阻燃耐久性.

日本在无卤含磷阻燃剂的研究上起步较早, 并取得了一些应用上的进展^[1]. 近年来随着应用和环保要求的加强, 无卤含磷环氧树脂的开发和应用得到了进一步的加强, 特别是在用于环氧树脂固化的含磷固化剂上^[2]. 本文中利用含磷化合物 DOPO 中活泼的—OH 可与环氧化物中的环氧基团反应的原理, 在环氧化物中直接引入磷元素, 制备了含磷本质阻燃环氧化物 E-P, 利用其他无磷固化剂固化 E-P, 制备了含磷反应型阻燃环氧树脂 EP-P, 利用 APP 422 制备了含磷添加型阻燃环氧树脂 EP-AP. 分别对 E-P 的反应转化率、结构进行了表征; 在与 EP-AP 对比的条件下, 研究了 EP-P 的热分解行为及阻燃耐久性. 该研究在电子电器领域线路板及封装用基础环氧树脂的无卤阻燃研究方面做了有意义的探索, 并得到了良好的结果.

1 实验部分

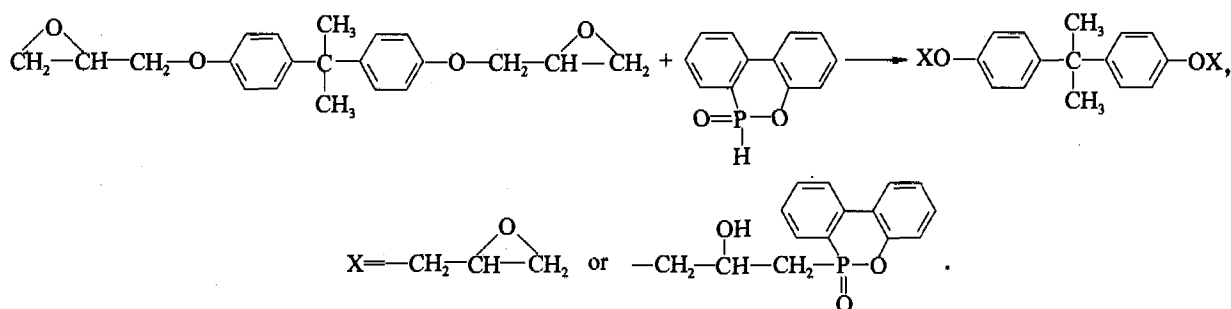
1.1 原料

双酚 A 型环氧化物 (E-51), 无锡树脂厂; DOPO, 分析纯, 昆山中宏化工有限公司; 间苯二胺 (*m*-PDA), 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 阻燃剂 Exolit 422 (APP 422), 德国 Hoechst 公司.

1.2 阻燃环氧树脂的制备

1.2.1 含磷本质阻燃环氧化物及树脂的制备^[3]

将定量双酚 A 型环氧化物 E-51 与不同量 DOPO 于 120 ℃ ~ 160 ℃ 下, 搅拌反应 5 h, 冷却至室温, 得到透明棕黄色凝胶状含磷质量分数为 1% 和 2% 的本质阻燃环氧化物 E-P-1 和 E-P-2. 将 E-P-1 和 E-P-2 分别与间苯二胺混合均匀, 真空脱气、浇注成型, 于 80 ℃ ~ 150 ℃ 固化, 得到含磷本质阻燃环氧树脂 EP-P-1 和 EP-P-2. DOPO 与 E-51 的反应式为



1.2.2 添加型阻燃环氧树脂的制备

将 AP422 与环氧化物 E-51 共混, 以间苯二胺为固化剂制备添加型阻燃环氧树脂 EP-AP-15 和 EP-AP-20, 即添加的 AP422 质量分数分别为 15% 和 20%.

1.3 结构表征及性能测试

采用溴化四乙胺法测定含磷本质阻燃环氧化物 E-P 的环氧当量. 用 BRUKER Vector 22 傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对液膜法制备的 E-P 样品进行结构表征. 采用 GB/T 2406-1993, 用英国 Rheometric Scientific Ltd 公司 FTA II 型氧指数仪测试极限氧指数 LOI; 采用 ANSI/UL-94-1990 标准, 使用江宁分析仪器厂 CZF-2 垂直燃烧综合仪测试垂直燃烧性能; 采用 Du Pont TA 2000 热分析仪研究热分解行为, 样品质量为 5 ~ 10 mg, 升温速率为 10 ℃/min, 高纯氮气保护, 流速为 40 mL/min.

1.4 阻燃耐久性浸水实验

将标准尺寸的阻燃环氧树脂样品, 分别于 20 ℃ 和 70 ℃ 的水浴中浸泡 24 h. 浸泡后取出, 于 80 ℃ 下干燥至恒重, 并在室温下静置 72 h. 称量样品浸水处理前后质量变化, 同时进行 LOI 及 UL-94 垂直燃烧测试, 考察阻燃性能的变化.

2 结果与讨论

2.1 环氧当量的滴定

滴定 E-51 环氧化物, 环氧当量为 209.0 g/mol. DOPO 与 E-51 反应前, 体系的理论环氧当量为 224.7 g/mol; 转化率为 100% 时, 理论环氧当量为 242.4 g/mol. 反应后所得 E-P-1 的环氧当量为 241.6 g/mol, 实际测定环氧当量与理论值接近, 证实反应较完全 (注: 环氧当量——1 摩尔环氧基团的环氧树脂质量).

2.2 含磷本质阻燃环氧树脂的结构表征

图 1 和图 2 分别给出了 DOPO 和 E-P-1 树脂的红外谱图. 图 1 指出, 反应前 DOPO 在 $2\,438.20\text{ cm}^{-1}$ 处存在较强的 P—H 吸收峰, $1\,481.14\text{ cm}^{-1}$ 处存在 P—Ph 峰, $1\,243.76\text{ cm}^{-1}$ 处存在 P=O 吸收峰以及 $1\,207.82\text{ cm}^{-1}$ 和 905.65 cm^{-1} 的 P—O—Ph 吸收峰. 图 2 指出, 反应后 E-P-1 在 $2\,438.20\text{ cm}^{-1}$ 处 P—H 的特征吸收峰已经消失, 而 $1\,460.61\text{ cm}^{-1}$ 处 P—Ph 吸收峰, $1\,241.01\text{ cm}^{-1}$ 处 P=O 吸收峰以及 $1\,185.79\text{ cm}^{-1}$ 和 910.25 cm^{-1} 处的 P—O—Ph 吸收峰等其他基团的辅证, 表明 DOPO 确实与环氧化物发生了所期望的反应, 在环氧化物中引入了磷元素. E-P-2 的谱图与 E-P-1 的基本相同.

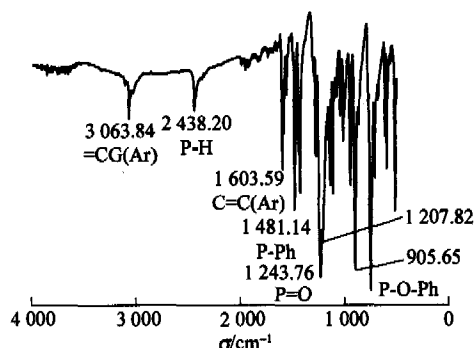


图 1 DOPO 的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of DOPO

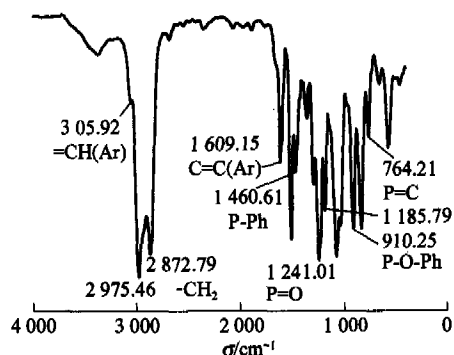


图 2 E-P-1 树脂的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of E-P-1

2.3 阻燃研究

表 1 给出了阻燃环氧树脂样品燃烧性能测试结果. 可以看出, 含磷本质阻燃环氧树脂 EP-P-1 中磷的质量分数为 1% 时, LOI 就可达到 30.1%. 与添加型含磷阻燃环氧树脂 EP-AP-15 相比, EP-P-1 单位含磷量的极限氧指数 (即极限氧指数/磷含量) 可以达到 34.6, 而前者仅为 7.9, 可见本质阻燃环氧树脂 EP-P-1 中单位磷的含量对极限氧指数的贡献更大, 具有优异的阻燃效率.

表 1 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试

Tab.1 LOI and UL-94 Tests

样品名称	w(P)/%	极限氧 指数/%	单位含磷量 极限氧指数	UL-94 垂直燃烧
EP	0	22.6		V-2
EP-P-1	0.9	30.1	34.6	V-1
EP-AP-15	3.7	29.2	7.9	V-1
EP-AP-20	4.7	31.0	6.6	V-0

表 2 给出了浸水实验前后阻燃环氧树脂的质量损失 (ML) 及燃烧性能的变化结果. 可以看出, 经过 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸水处理 24 h 后, 阻燃样品都有一定的质量损失. 与添加型阻燃 EP-AP 相比, 本质阻燃 EP-P-1 的质量损失要少许多. 其中 EP-AP-20 质量损失是 EP-P-1 质量损失的 52.5 倍 ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下). 阻燃性能与浸水处理前后质量损失相关, 浸水处理前, P 的质量分数为 0.87% 的 EP-P-1 的 LOI 值和 UL-94 等级高于 P 质量分数为 3.69% 的 EP-AP-15 体系. 浸水处理后, EP-P-1 的 LOI 降低值最多为 0.3%, UL-94 测试 EP-P-1 仍然保持 V-1 级; 而 EP-AP-15 和 EP-AP-20 的 LOI 降低值分别达到 0.8% 和 1.2%, UL-94 测试由 V-0 级降至 V-1 级. 显然, 含磷本质阻燃环氧树脂较添加型含磷阻燃环氧树脂的阻燃效率更高, 阻燃剂抗迁出能力更好, 阻燃耐久性更强.

表 2 浸水后 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试

Tab.2 LOI and UL-94 Test after water immersion

体系名称	w(ML)/%		极限氧 指数/%		UL-94 垂直燃烧	
	20 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$
EP	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	22.4	22.3	V-2	V-2
EP-P-1	5.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	29.9	29.8	V-1	V-1
EP-AP-15	1.1×10^{-2}	2.2×10^{-1}	28.7	28.4	V-1	V-1
EP-AP-20	1.1×10^{-1}	6.3×10^{-1}	30.5	29.8	V-0	V-1

2.4 热分解行为研究

表 3 是从不同环氧树脂的热性能分析图中采集的相关数据.

表 3 数据表明, 无论是添加型阻燃环氧树脂, 还是含磷本质阻燃环氧树脂, 与原树脂相比, 热稳定性均有所降低. 但是相对于添加型环氧树脂来讲, 本质阻燃环氧树脂的热稳定性相对要高 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 添加型环氧树脂热稳定性降低的原因与 AP 422 在树脂固化过程中阻碍了环氧基与 —NH_2 的交

联作用,以及稀释了交联网络结构密度有关.对于本质阻燃环氧树脂 EP-P-1,虽然体系中的环氧基团由于发生化学反应而被消耗掉,但是由于引入了 DOPO 基团后,DOPO 中的高苯环含量弥补了树脂固化后交链键较少而引起的热性能降低的损失;同时,体系中的闭合成环的 —O—P—O— 相对于添加型环氧树脂中开放性的 —O—P—O— 来说,热稳定性更好^[4,6-8].

表 3 阻燃环氧树脂的 TGA 数据

Tab.3 TGA data of flame retardant epoxy resin

样品名称	$t_d/^\circ\text{C}$	$w_{\text{CR}}/\%$	$R_{\text{max}}/(\%/^\circ\text{C})$	$t_{\text{max}}/^\circ\text{C}$
EP	374	14.1	2.27	391
EP-AP-15	305	38.7	0.91	318
EP-P-1	338	17.1	1.28	383
EP-P-2	314	20.8	0.90	375

注: t_d 为树脂损失质量分数为 5% 时的分解温度; w_{CR} 为 500 $^\circ\text{C}$ 时树脂的残炭量; R_{max} 为树脂的最大热失重速率; t_{max} 为最大热失重速率所对应的温度.

从表 3 还可以看出,随着磷含量的增加,含磷本质阻燃环氧树脂的热稳定性逐渐降低.这是由于树脂主链上引入了 C—P 键后,C—P 键的键能 264 kJ/mol 比原来 C—C 键能 331 kJ/mol 要低,在受热时更易于受到破坏而发生断裂.另外,EP-P-1 树脂的最大热失重速率低于 1.3 %/ $^\circ\text{C}$,与纯树脂的热失重速率 2.27 %/ $^\circ\text{C}$ 相比,降低了约 43.6 %,说明磷元素引入后,体系阻燃隔热效果有明显改善.

3 结 论

与添加型含磷阻燃环氧树脂 EP-AP 相比,由 DOPO 与双酚 A 环氧化物合成的含磷本质阻燃环氧树脂 EP-P 在以下三个方面有显著改善:①阻燃效率得到显著提高,EP-P-1 单位磷含量的 LOI 可达到 34.6,EP-AP-15 单位磷含量的 LOI 仅为 7.9;②阻燃耐久性得到明显的提高,EP-P-1 浸水实验的质量损失较 EP-AP-15,EP-AP-20 分别减少了 18~53 倍;LOI 仅降低 0.2%;③热稳定性得到明显的改

善,EP-P-1 的初始热分解温度较 EP-AP-15 提高了 33 $^\circ\text{C}$;但初始热分解温度随 P 元素含量的增加而降低.

参考文献:

- [1] Mikroyannidis J A, Kourtidis D A. Synthesis and characterization of phosphorus-containing polyamides and copolyamides based on 1-[(dialkoxyposphinyl)methyl]-2, 4-and -2, 6-diaminobenzenes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29:941-953.
- [2] 江璐霞. 新型无卤阻燃环氧树脂及固化剂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2005, 4:39-45.
Jiang L X. Study development of halogen-free flame retardant epoxy resins and curing agents [J]. Insulated Material, 2005, 4:39-45. (in Chinese)
- [3] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxide-6H-dibenz <c, e> <1, 2> oxaphosphorin-6-yl) 1, 4-benzenediol [J]. Polymer, 1998, 39: 5819-5826.
- [4] Liaw D J. Synthesis of polyphosphates by the polyaddition of bisphenol-S diglycidyl ether and aryl phosphorodichloridates [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1997, 35:2365-2369.
- [5] Liu W Y, Hsiue G H, Lee R H, et al. Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. III: using phosphorylated diamines as curing agents [J]. J Applied Polym Sci, 1997, 63: 895-901.
- [6] Kishore K, Annakurthy K S. Condensation polymers of bisphenol A with alkyl phosphorodichloridates: synthesis, characterization and thermal studies[J]. Polymer, 1988, 29:762-764.
- [7] Sato M, Yokoyama M. Preparation of phosphorus-containing polymers. XXI. phenoxaphosphine-containing. poly-1, 3, 4-oxadiazoles [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980, 18:2751-2754.
- [8] Sato M, Tada Y, Yokoyama M, et al. Preparation of phosphorus-containing polymers. XXV. polyamide-imides that contain phenoxaphosphine rings [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1981, 19:1037-1046.

(责任编辑:赵业玲)