

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.002

磷改性酚醛树脂的制备与性能^{*}

赵宗倩,徐桂龙,李伟,梁云,胡健

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室,广州 510640)

摘要:通过 DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)和多聚甲醛反应制备了含磷单体 ODOPM(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-羟甲基-10-氧化物),并用于制备磷改性酚醛树脂。通过差示扫描量热(DSC)仪测试体系 DOPO 的反应程度,通过红外光谱表征 ODOPM 的结构,通过热重分析测试改性酚醛树脂体系的热行为,通过极限氧指数和垂直燃烧法测试树脂体系的阻燃性能,通过扫描电子显微镜观察树脂燃烧后残炭的微观形貌,并采用万能试验机测试树脂样条的强度性能。实验结果表明:实验成果制备得到目标产品 ODOPM,随着含磷单体 ODOPM 含量的提高,酚醛树脂的阻燃性能随着提高,酚醛树脂的残炭量也随着提高。酚醛树脂通过凝聚相阻燃机理起到阻燃作用。当磷改性酚醛树脂的 ODOPM 单体含量为 15% 时,树脂的 LOI 值可以达到 32.4%,并通过 V-0 垂直燃烧测试,并且磷改性酚醛树脂保持较好的强度。

关键词:磷改性酚醛树脂;阻燃;力学性能;微观形貌

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)12-0008-04

Preparation and Properties of Phosphorus Modified Phenolic Resin

Zhao Zongqian, Xu Guilong, Li Wei, Liang Yun, Hu Jian

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Phosphorus-containing monomer 9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-methylol-10-oxide(ODOPM) was synthesized with 9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and paraformaldehyde and then used to prepare phosphorus-containing phenolic resin. The reaction degree of DOPO was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) test. The structure of the ODOPM was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermal behavior of modified phenolic resin was measured by thermogravimetric analysis(TG) and the flame retardancy of resin system was measured by limiting oxygen index (LOI) and UL-94 test. The micro-morphology of the char residue after combustion of resin was observed by scanning electron microscope (SEM). The strength property of resin spline was tested by universal testing machine. The results show that the target product ODOPM is prepared. The flame retardancy and content of residual char of the phenolic resin increase when the content of phosphorus-containing monomer ODOPM increases. The phenolic resin acts as a flame retardant through the condensed-phase flame retardant mechanism. When the content of ODOPM is 15%, LOI of the resin is 32.4%, pass the V-0 level of the UL-94 test, and also maintain good strength performances.

Keywords: phosphorus modified phenolic resin; flame retardant; mechanical property; micromorphology

酚醛树脂是世界上最早发现并实现工业化的合成树脂,具有原料易得、价格低廉、合成工艺简单的特点,并且树脂耐热性好、难燃、自熄、低烟雾、耐火焰穿透、遇火无滴落物,因此在阻燃高分子材料方面的应用具有很大的潜力^[1]。但普通酚醛树脂的燃烧性,一般认为处于可燃与阻燃之间^[2]。因此,进一步进行改性提高酚醛树脂的阻燃性能以满足更多的应用领域需求是酚醛树脂的主要发展方向之一。近年来,向酚醛树脂分子链上引入环保型的含磷阻燃官能团并结合酚醛树脂含有苯环的结构,可大大提高树脂的阻燃性能的同时,满足现今的环保阻燃要求^[3-4]。其中 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂

菲-10-氧化物(DOPO)是一种很重要的新型反应型阻燃剂,因其分子中含有活泼氢结构可设计合成多种其衍生物并可以大大拓宽材料的使用范围^[5-7]。王义等^[8]以双酚 A、甲醛为原料合成高羟甲基含量的酚醛树脂,再将 DOPO 加成到酚醛树脂的主链上,制得含磷酚醛树脂。J. Shieh 等^[9]利用含磷化合物 ODC(DOPO 衍生物)与酚醛树脂反应合成了

^{*} 国家科技支撑计划项目(2015BAE02B0),国家重点研发计划项目(2017YFB0308001)

联系人:徐桂龙,副研究员,主要从事功能高分子材料、高性能纸基复合材料研究

收稿日期:2017-10-06

含磷阻燃固化剂 ODPN,并用于甲酚甲醛环氧树脂 (CNE) 的阻燃研究,其磷质量分数达 1.35% 时,阻燃性能测试达 UL94 V-0 级。Cai Shengxiong 等^[10]利用 DOPO 与玫红酸的加成反应合成了含磷三官能团酚醛树脂,与线性酚醛树脂复配后对双酚 A 型环氧树脂阻燃可达到 UL94 V-0 级。笔者直接通过 DOPO 与多聚甲醛制备含有羟甲基官能团的 DOPO 衍生物 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-羟甲基-10-氧化物 (ODOPM),将制备得到的 ODOPM 与酚醛树脂直接反应制备磷改性酚醛树脂,研究 ODOPM 用量对制备酚醛树脂性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DOPO : 工业级,惠州盛世达科技有限公司;

多聚甲醛、邻甲酚、间甲酚、乙醇：分析纯，天津大茂化学有限公司；

苯酚、氢氧化钠、二氧六环: 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vector33 型, 德国 Burker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA-Q2000 型, 美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪: TG209F1型, 德国 NETZSCH 公司;

水平垂直燃烧测试仪:FTT0078 型,英国 FTT 公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: COI 型, 莫帝斯燃烧技术 (中国) 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : 飞纳 Phenom G2 pure 型, 荷兰 Phenom World 公司;

拉伸压缩材料试验机: INSTRON 5565 型, 美国英斯特朗公司。

1.3 含磷单体 ODOPM 的制备

将 DOPO 108.0 g (0.50 mol)、多聚甲醛 16.0 g (0.53 mol)、120.0 g 溶剂二氧六环和 1.0 g 水混合加入到装有温度计、冷凝管和电动搅拌器的 500 mL 四口烧瓶中,开动搅拌并加热升温到 90℃ 反应 2 h 后,降温出料。ODOPM 的制备反应式如图 1 所示, DOPO 分子结构上的磷氢键与多聚甲醛反应直接生成具有羟甲基结构的 ODOPM。将制备得到的产物过滤后洗涤烘干,与 DOPO 原料进行 DSC 对比,结果如图 2 所示。

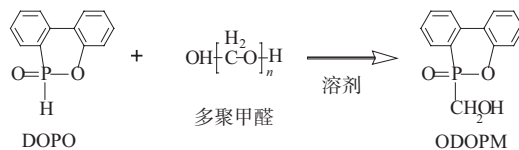


图 1 含磷单体 ODOPM 制备反应式

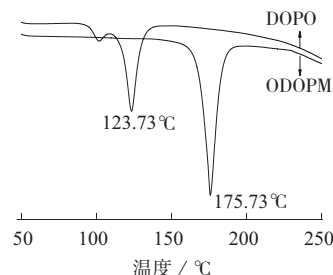


图2 DOPO与ODOPM的DSC曲线

由图 2 可知, DOPO 在 100℃ 和 123℃ 具有熔融吸热峰 (DOPO 存在两种同分异构体导致), 而反应后的产物 ODOPM 的 DSC 曲线只有 175℃ 左右出现了熔融吸热峰, 在 123℃ 左右没有熔融吸热峰, 说明 DOPO 都已经生成反应产物 ODOPM。

1.4 磷改性醛树脂的制备

将部分苯酚、邻甲酚、多聚甲醛和催化剂 NaOH(溶解于少量水中),加入到装有温度计、冷凝管和电动搅拌器的四口烧瓶中,开动搅拌器后升温到 90℃,反应 2 h 后继续加入剩余的苯酚,多聚甲醛,继续保温 2 h 后,反应 2 h;加入不同量的含磷单体 ODOPM 继续反应 2 h,然后加入适量的乙醇稀释后降温到 50℃以下,出料。依据改性酚醛树脂中含磷量的不同(0%,5%,10%,15%,20%)分别将试样标记为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#]。

1.5 树脂样条的制备

将自制磷改性酚醛树脂倒入定制的 PTFE 模具中 (样条模具规格: 120 mm × 10 mm × 3 mm, 样板模具规格: 100 mm × 100 mm × 3 mm), 然后将模具放入真空干燥箱 (0.06 MPa, 70 °C) 内干燥 24 h, 取出后转入 90 °C 鼓风烘箱中继续干燥, 并以 30 °C /h 的速率升温到 170 °C 后固化 2 h, 然后自然冷却降温至室温后取出。

1.6 性能测试

FTIR 测试: 采用 FTIR 仪对含磷单体 ODOPM 进行红外表征。

DSC 测试: 采用 DSC 仪对 DOPO 及 ODOPM 进行测试, N_2 氛围, 流量为 25 mL/min, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间为 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

TG 分析: 采用 TG 分析仪在空气氛围分别对磷改性酚醛树脂的热失重进行表征, 流量为 25 mL

/min,升温速率为 20℃/min,温度为 25~700℃。

磷改性酚醛树脂的垂直燃烧性能和 LOI 测试分别采用水平垂直燃烧测试仪和 LOI 仪进行测试,测试标准分别为 ANSI/UL94-1985 和 EN4589-2。

SEM 分析:采用 SEM 观察树脂燃烧后残炭的微观形貌。

拉伸强度按照 GB/T13525-1992 测试,试样为标准哑铃状,尺寸为 80 mm×15 mm×1 mm,每组实验测试 5 次,取平均值。

冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸为 100 mm×10 mm×10 mm,每组实验测试 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 含磷单体 ODOPM 的红外表征

利用红外光谱对 DOPO 和含磷单体 ODOPM 的结构进行表征,结果如图 3 所示。

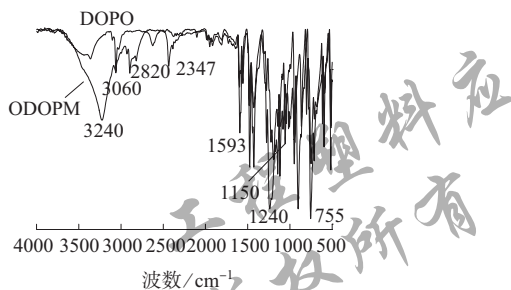


图3 DOPO 和磷单体 ODOPM 的 FTIR 谱图

对比图 3 中两条曲线可以看出,反应物 DOPO 在波长为 2347 cm⁻¹ 处存在 P—H 基团吸收峰,而含磷单体 ODOPM 的红外曲线中在该波长处没有吸收峰,并且在 1150 cm⁻¹ 处出现 C—O 弯曲振动峰,在 2820 cm⁻¹ 和 2720 cm⁻¹ 处出现亚甲基吸收峰,在 3240 cm⁻¹ 处出现—OH 的伸缩振动吸收峰。说明 DOPO 能够与多聚甲醛进行反应得到产物目标产物 ODOPM。

2.2 酚醛树脂的 TG 分析

通过 TG 分析测试不同 ODOPM 含量改性酚醛树脂在空气氛下的热失重及残炭率,结果如表 1 和图 4 所示。

从表 1 和图 4 中可以看出,磷改性酚醛树脂与未改性的酚醛树脂前期热失重行为相似,未改性的酚醛树脂的初始分解温度和最快分解温度高于磷改性酚醛树脂,这是由于磷改性后体系中的 P—C 键能较低,比 C—C 键先分解而导致初始分解温度降低^[11],而随着磷单体含量的初始分解温度和最快

分解温度呈现增加的趋势,这是由于裂解出的含磷物质马上起到促进成炭的作用,降低体系的热分解速率。当温度小于 350℃ 时失重较为缓慢,温度超过 350℃ 后热失重速率逐渐加快,温度达到 550℃ 以后磷改性酚醛树脂热失重速率又变缓慢直至升温过程结束,而未改性酚醛树脂热失重速率基本不变直至升温过程结束。数据显示,未改性的酚醛树脂 700℃ 时的残炭量为 1.99%,而改性后的酚醛树脂的残炭量随着含磷量的增加而增加,含磷量为 2.5% 时树脂在 700℃ 时的残炭量可达 61.18%。说明在空气氛围下,磷改性酚醛树脂中的磷元素在升温过程中不断被氧化成磷酸,促进了树脂成炭,起到凝聚相阻燃的作用^[12]。

表1 磷改性酚醛树脂的热性能

试样编号	含磷量 / %	$T_{5\%}$ / °C	$T_{\max}$ / °C	残炭率 / %
1 [#]	0	362.2	511.7	1.99
2 [#]	0.63	314.0	498.1	42.66
3 [#]	1.26	315.9	500.2	43.92
4 [#]	1.89	346.7	508.1	55.04
5 [#]	2.52	352.4	527.6	61.18

注: $T_{5\%}$ 为初始分解温度; $T_{\max}$ 为分解速率最大时温度。

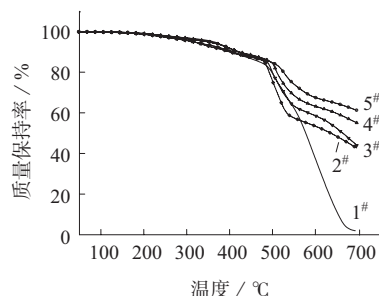


图4 磷改性酚醛树脂 TG 曲线

2.3 垂直燃烧测试 (UL94) 和极限氧指数 (LOI)

实验通过极限氧指数 (LOI) 和 UL94 垂直燃烧测试不同含磷改性酚醛树脂的阻燃性能,测试结果如表 2 所示。

表2 磷改性酚醛树脂的 LOI 和 UL94 测试结果

试样编号	含磷量 / %	LOI / %	UL94
1 [#]	0	27.5	V-2
2 [#]	0.63	29.2	V-1
3 [#]	1.26	30.3	V-1
4 [#]	1.89	32.4	V-0
5 [#]	2.52	33.8	V-0

从表 2 中可知,未改性酚醛树脂的阻燃性能一般,其 LOI 值只有 27.5%,垂直燃烧水平可以通过 UL94 V-2 级。在酚醛树脂体系中加入含磷单体 ODOPM,随着改性酚醛树脂中磷含量的增加,树

脂的 LOI 值逐渐增大,当含磷单体 ODOPM 量达到 15% 时改性树脂的 LOI 值可达 32.4%,垂直燃烧水平可通过 UL94 V-0 级,阻燃性能得到明显的提升。而继续提高含磷单体用量,阻燃性能的提升不明显。

2.4 酚醛树脂燃烧后的微观形貌

对不同 ODOPM 改性酚醛树脂燃烧产物的微观形貌进行表征,结果如图 5 所示。

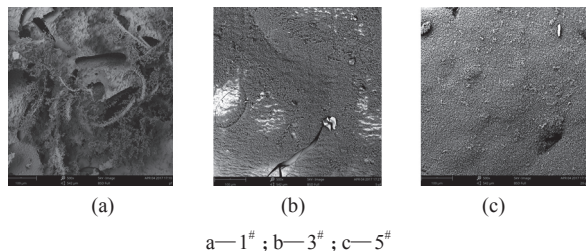


图 5 磷改性酚醛树脂燃烧产物 SEM 照片

图 5a~ 图 5c 分别为磷单体含量为 0%, 10%, 20% 的酚醛树脂垂直燃烧后残炭的 SEM 图片,从图 5 可知,酚醛树脂燃烧后能够形成一定的碳结构,但是表面呈现疏松的孔洞结构;而在体系中引入含磷基团后,含磷树脂燃烧产物表面有一层炭层,而且随着磷含量的增加炭层变得越来越致密,说明在燃烧过程中,磷改性酚醛树脂中的 DOPO 结构氧化分解生成磷酸促进树脂脱水成炭,在树脂表面形成具有隔氧隔热作用的炭质保护层,从而提高树脂的阻燃性能。

2.5 酚醛树脂的力学性能

通过万能试验机测试不同 ODOPM 改性酚醛树脂样品的力学性能,结果见表 3。

表 3 酚醛树脂样条的力学性能测试结果

试样编号	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
1 [#]	8.5	3.4
2 [#]	8.4	3.4
3 [#]	8.4	3.3
4 [#]	8.2	3.1
5 [#]	7.8	2.7

从表 3 可以看出,随着磷单体 ODOPM 含量提高,酚醛树脂的力学性能下降,这是由于 ODOPM 的羟甲基是与酚醛树脂的羟甲基发生接枝反应,随着 ODOPM 单体用量的增大,酚醛树脂分子链两端接枝的 ODOPM 分子越多,对酚醛树脂分子链增长的封端效应越明显,导致酚醛树脂分子链的增长受到限制,分子量越小,改性酚醛树脂体系交联密度逐渐下降,因此力学性能逐渐下降。当 ODOPM 含量高于 15% 时,力学性能下降比较明显,因此, ODOPM

的含量应该控制在 15% 以内为宜。

3 结论

通过 DOPO 和多聚甲醛反应可制备目标含磷单体 ODOPM,并将其用于制备磷改性酚醛树脂。随着含磷单体 ODOPM 含量的提高,酚醛树脂的残炭量提高,酚醛树脂的阻燃性能随着提高。当树脂体系的 ODOPM 单体含量为 15% 时,树脂的 LOI 值可以达到 32.4%,并通过 V-0 垂直燃烧测试,并且改性后的酚醛树脂仍保持较好的力学性能。通过 SEM 对改性酚醛树脂燃烧后的微观形貌进行观察,证明磷元素通过凝聚相阻燃机理起到阻燃作用。

参考文献

- [1] 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
Yin Rongzhong. Phenolic resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990.
- [2] 陈莺飞, 陈智琴, 肖绍懿, 等. 酚醛树脂热降解过程中的结构变化 [J]. 热固性树脂, 2008, 23(4): 4-8.
Chen Yangfei, Chen Zhiqin, Xiao Shaoyi, et al. The structural changes of phenolic resin during thermal degradation [J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(4): 4-8.
- [3] Levchik S V, Bright D A, Alessio G R, et al. Synergistic action between aryl phosphates and phenolic resin in PBT [J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 77(2): 267-272.
- [4] 贺成, 曾幸荣. 酚醛环氧树脂 / 间苯二酚双 (二苯磷酸酯) 阻燃 ABS 的制备及其性能研究 [J]. 中国塑料, 2007(5): 32-34.
He Cheng, Zeng Xingrong. Preparation and properties of novolac epoxy resin and resorcinol bis-(diphenyl phosphate) flame retarded ABS [J]. China Plastics, 2007(5): 32-34.
- [5] 顾小焱. 一种新型的阻燃剂中间体 DOPO 及其应用 [J]. 化学试剂, 2007, 29(4): 254-255.
Gu Xiaoyan. A new organic phosphorous fire retarding agent DOPO and its application [J]. Chemical Reagents, 2007, 29(4): 254-255.
- [6] 杨连成, 陶再洲, 钟晓萍, 等. 反应型 DOPO 基阻燃剂在环氧树脂中的应用 [J]. 热固性树脂, 2013, 23(6): 38-44.
Yang Liancheng, Tao Zaizhou, Zhong Xiaoping, et al. Applications of reactive-type DOPO based flame retardant in epoxy resins [J]. Thermosetting Resin, 2013, 23(6): 38-44.
- [7] 杨连成. 反应型有机磷阻燃剂的合成与阻燃性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 18-28.
Yang Liancheng. The synthesis and flame retardance of reactive-type organophosphorus flame retardants [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 18-28.
- [8] 王义, 吴永光, 林仁宗. 含磷酚醛树脂的合成与表征 [J]. 热固性树脂, 2014(3): 21-25.

- 136(3):163-168.
- [6] Tsuchiya T, Mori T, Iwamura S, et al. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂, activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process[J]. Carbon, 2014, 76(9):240-249.
- [7] Wang Guiqiang, Juan Zhang, Shuai Kuang, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 153:273-279.
- [8] Malins K, Kampars V, Brinks J, et al. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, s 176-177:553-558.
- [9] Meng Yan, Gu Dong, Zhang Fuqiang, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(43):7053-7059.
- [10] Zhang Fuqiang, Meng Yan, Gu Dong, et al. An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology[J]. Chemistry of Materials, 2007, 18(22):5279-5288.
- [11] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [12] Zhang Fuqiang, Meng Yan, Gu Dong, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with ia 3D bicontinuous cubic structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(39):13508-13509.
- [13] 蔡江涛,付世启,张亚婷,等. 酚醛树脂基高度有序介孔炭材料的合成及其电容性[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):27-32.
- Cai Jiangtao, Fu Shiqi, Zhang Yating, et al. Synthesis and capacitance performance of phenolic resin-based highly ordered mesoporous carbon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):27-32.
- [14] Yan Jun, Fan Zhuangjun, Wei Tong, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂, composites as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2010, 48(13):3825-3833.
- [15] Wang Jiangan, Yang Ying, Huang Zhenghong, et al. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO₂@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224(4):86-92.
- [16] Chang Jian, Jin Meihua, Yao Fei, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene / mno₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(12):2366-2375.
- [17] Ma Renzhi, Yoshio Bando, Zhang Lianqi, et al. Layered MnO₂ nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements[J]. Advanced Materials, 2004, 16(11):918-922.
- [18] Fan Huili, Ran Fen, Zhang Xuanxuan, et al. Hollow carbon microspheres / mno₂ nanosheets composites: hydrothermal synthesis and electrochemical behaviors[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(1):59-67.
- [19] Zhou Dan, Lin Huiming, Zhang Feng, et al. Freestanding MnO₂, nanoflakes / porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161:427-435.

(上接第11页)

- Wang Yi, Wu Yongguang, Lin Renzong. Synthesis and characterization of phosphorus-containing phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2014(3):21-25.
- [9] Shieh J, Wang C. Synthesis and properties of novel phosphorus-containing hardener for epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 78(9):1636-1644.
- [10] Cai Shengxiong, Lin Ching Hsuan. Flame - retardant epoxy resins with high glass - transition temperatures from a novel trifunctional curing agent: Dopotriol[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 43(13):2862-2873.
- [11] 郝建薇,熊燕兵,张涛. 含磷环氧树脂的合成及阻燃研究[J]. 中国学术期刊文摘, 2006, 26(14):179.
- Hao Jianwei, Xiong Yanbing, Zhang Tao. Flame retardancy study on phosphorus-containing epoxy resin synthesized by the Reaction of DOPO and the diglycidyl ether of bisphenol A[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2006, 26(3):179.
- [12] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1988.
- Wang Yuanhong. Chemical and application of flame retardant agent[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 1988.