

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.006

DOPO 型无卤阻燃环氧树脂体系的性能研究

吴传芬, 陈文静, 吴东森, 邹华维, 刘鹏波

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要: 采用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 和 DOPO 型含磷环氧树脂 (DOPO-EP) 对双酚 A 型 EP 进行阻燃改性, 研究了不同磷含量下两种阻燃剂对 EP 的改性效果。结果表明, 随磷含量增加, EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的玻璃化转变温度均降低, 但 EP/DOPO-EP 体系的降幅较小; DOPO 与 DOPO-EP 均能有效地提高 EP 的阻燃性能, 但 DOPO-EP 的阻燃效果更佳; EP/DOPO-EP 体系的综合力学性能高于 EP/DOPO 体系。当磷质量分数分别为 2.5% 和 1.5% 时, EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的垂直燃烧等级均达到 UL 94 V-0 级, 极限氧指数分别为 32% 和 33%。EP/DOPO 体系在磷质量分数为 2.5% 时的残炭率 (700℃) 为 12.27%, 较纯 EP 提高了 17.3%, 但其拉伸性能、冲击性能和弯曲强度均大幅下降。而 EP/DOPO-EP 体系在磷质量分数为 1.5% 时的残炭率 (700℃) 为 20.07%, 较纯 EP 提高了 91.9%, 其断裂伸长率和弯曲强度分别为 2.32% 和 92.69 MPa, 较纯 EP 分别提高了 13.73% 和 24.27%, 拉伸强度和缺口冲击强度分别为 35.34 MPa 和 1.85 kJ/m², 较纯 EP 仅下降了 1.56% 和 1.07%, 综合性能最佳。

关键词: 环氧树脂; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 无卤阻燃

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0025-05

Properties of DOPO Type Halogen-Free Flame Retardant Epoxy Resin System

Wu Chuanfen, Chen Wenjing, Wu Dongsen, Zou Huawei, Liu Pengbo

(State Key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Epoxy resin (EP) was modified with two flame retardants including 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and DOPO type phosphorus-containing EP (DOPO-EP), the modification effects of these two flame retardants under different phosphorus content were also compared. The results show that with the increase of phosphorus content, the glass transition temperatures of EP / DOPO and EP / DOPO-EP systems also decrease, but the decrease of EP / DOPO-EP system is slight. DOPO and DOPO-EP can both improve the flame retardance of EP, but comparing with that of DOPO, the flame retardant effect of DOPO-EP is much better. The comprehensive mechanical properties of EP / DOPO-EP system are better than those of EP / DOPO system. When the mass fraction of phosphorus is 2.5% and 1.5% separately, the vertical burning rating of EP / DOPO and EP / DOPO-EP system both reach UL 94 V-0 rating and their LOI values are 32% and 33% respectively. The char yield at 700℃ of EP / DOPO system is 12.27% and increases by 17.3% comparing with that of unmodified EP when the mass fraction of phosphorus is 2.5%, but the tensile properties, impact properties and flexural strength decrease substantially. Moreover, the char yield at 700℃ of EP / DOPO system is 20.07% and increases by 91.9% comparing with that of unmodified EP when the mass fraction of phosphorus is 1.5%, meanwhile, comparing with that of unmodified EP, the elongation at break and flexural strength of the system are 2.32% and 92.69 MPa, increase by 13.73% and 24.27%, the tensile strength and notched impact strength of the system are 35.34 MPa and 1.85 kJ/m², only decrease by 1.56% and 1.07%, which indicate that the comprehensive properties of the system are best.

Keywords: epoxy resin ; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide ; halogen-free flame retardant

环氧树脂 (EP) 具有优异的力学性能、粘接性能、介电性能、耐热性能及化学稳定性, 其固化物还具有收缩率低、工艺性良好等特点, 被广泛用于涂料、胶粘剂、电子电器以及复合材料等领域^[1-3]。但普通 EP 的极限氧指数 (LOI) 约为 19.8%, 是一种较易燃的热固性树脂, 必须进行阻燃处理。随着

人们健康和环境保护意识的不断提高, 电子产品绿色化的呼声也越来越高。欧盟“废弃电子电器设备指令” (WEEE) (2003 年 3 月开始生效) 和“电子电器设备中禁用有害物质指令” (RoHS) 等规定从

联系人: 吴传芬, 硕士, 主要从事热固性树脂的改性研究

收稿日期: 2013-11-21

2006年7月1日起,在欧盟国家销售的新电子电气设备,多溴联苯及多溴二苯醚的质量分数不能超过0.1%^[4]。因而EP的无卤阻燃成为EP改性的一个研究热点。

根据其与被阻燃材料的关系,阻燃剂可分为添加型^[5-6]和反应型^[7-9]两大类。EP常用的添加型阻燃剂主要是卤系阻燃剂、磷系阻燃剂以及无机阻燃剂。反应型阻燃剂一般为含有卤、磷、氮等元素的活性酚胺、醇类单体,其与环氧氯丙烷反应可生产具有阻燃性的EP,即将阻燃结构引入EP,使其自身具有阻燃能力。

有机磷杂环化合物具有特殊的环状结构,能够有效地提高EP体系的阻燃性及热稳定性,其应用范围不断地拓展,是EP无卤阻燃的一个重要方向。用于阻燃的环状有机磷化合物主要有9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOPB)。添加型阻燃剂DOPO用于EP阻燃,使用方法简单,无须特殊固化条件,阻燃效果较为显著,但是在使用过程中会发生迁移而影响其使用性能。将DOPO与EP进行反应,制备DOPO型含磷EP(DOPO-EP)作为反应型阻燃剂,其可与被阻燃的EP在混合体系中共固化,形成交联网络。因此,在使用过程中该阻燃剂分子不易发生迁移,阻燃性能更加高效、持久^[10],物理力学性能相对添加型DOPO来说也较好。

笔者采用添加型DOPO与反应型DOPO-EP阻燃剂对EP进行无卤阻燃改性,比较了这两种类型的阻燃剂对EP阻燃性能、力学性能及热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP E-51: ESR618, 环氧值为0.48~0.54 eq/100 g, 黏度(40℃) ≤ 2500 mPa·s, 南通星辰合成材料有限公司;

双氰胺(DICY): 超细粉体级, 纯度>98.5%, 宁夏嘉峰化工有限公司;

2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI): 化学纯, 深圳市佳迪达化工有限公司;

DOPO: 惠州盛世达科技有限公司;

DOPO-EP: 固含量(质量分数)为75.2%, 环氧当量为364.2 g/eq, 磷质量分数为2.5%, 江山江环化学工业有限公司。

1.2 主要设备及仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S型, 巩义市予华仪器厂;

恒速搅拌器: S212型, 上海申顺科技有限公司;
电热鼓风干燥箱: 上海一恒科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 204 Phoenix型, 德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪: Q600型, 美国TA公司;

氧指数测定仪: HC-2型, 南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-3型, 南京市江宁区分析仪器厂;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5型, 承德市金建检测仪器有限公司;

万能试验机: INSTRON 5567型, 美国Instron公司。

1.3 试样制备

(1) EP/DOPO阻燃体系的制备。

称取一定量的DOPO并溶于无水乙醇, 再按一定比例称取EP, 混合后于85℃加热搅拌2 h, 再按比例称取DICY和2E4MI, 混合后继续搅拌1.5 h。将混合物倒入模具, 放入电热鼓风干燥箱中固化, 固化过程为: 140℃/1.5 h+160℃/2 h+180℃/3 h。

(2) EP/DOPO-EP阻燃体系的制备。

按一定比例称取EP和DOPO-EP, 混合后于85℃加热搅拌2 h, 再按比例称取DICY和2E4MI, 混合后继续搅拌1.5 h。将混合物倒入模具, 放入电热鼓风干燥箱中固化, 固化过程为: 160℃/1.5 h+170℃/2 h+190℃/3 h。

1.4 性能测试与表征

采用DSC仪测试EP固化物的玻璃化转变温度(T_g), 升温速率20℃/min;

采用TG分析仪, 在N₂氛围下, 以20℃/min的升温速率从室温升至700℃, 测试EP固化物的热性能;

LOI按GB/T 2406.2-2009测试, 试样尺寸为120 mm×10 mm×4 mm;

采用水平垂直燃烧测定仪测试EP固化物的UL 94垂直燃烧等级, 试样尺寸为127 mm×12.7 mm×3 mm;

缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试, 试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速度为 2 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,加载速度为 2 mm/min,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 T_g 分析

采用 DSC 法测试 EP/DOPO 和 EP/DOPO-EP 阻燃体系的 T_g ,其结果见表 1 (以阻燃剂中磷在整个体系中的质量分数代表阻燃剂的含量,下同)。由表 1 可以看出,加入 DOPO 或 DOPO-EP 之后,EP 阻燃体系的 T_g 明显下降。对于 EP/DOPO 体系,当磷质量分数为 1.5% 时,体系的 T_g 为 114.5℃,较纯 EP 的 T_g 降低近 35℃,耐热性变差。加入 DOPO-EP 后,EP/DOPO-EP 体系的 T_g 亦降低,但随着 DOPO-EP 含量的增加,EP/DOPO-EP 体系的 T_g 稳定在 136℃ 左右。这可能是由于 DOPO 与 EP 基体只是物理共混,DOPO 在空间中占据了位置,阻碍了 EP 基体和部分固化剂的接触,从而影响了 EP 基体交联网络结构的形成,故 T_g 降低非常显著。而 DOPO-EP 本身含有环氧基团,该基团可以在固化剂的作用下形成部分交联网络,故 T_g 降低幅度不大。

表 1 EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的 T_g

试样	磷质量分数/%	T_g /℃
EP	0	148.7
EP/DOPO	1.0	125.2
	1.5	114.5
	2.5	107.2
EP/DOPO-EP	1.0	136.2
	1.5	136.0
	2.5	136.1

2.2 阻燃性能及 TG 分析

表 2 为 EP/DOPO 和 EP/DOPO-EP 阻燃体系的阻燃性能。由表 2 可以看出,加入 DOPO 或 DOPO-EP 以后,EP 的 LOI 值显著增大。当磷质量分数为 0.5% 时,EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 阻燃体系的 LOI 值均由纯 EP 的 21% 增加至 27%;随着阻燃剂含量即磷含量的增加,两种阻燃体系的 LOI 值进一步增大。对于 EP/DOPO 体系,当磷质量分数增加至 1.5% 时,体系的 LOI 值达到 31%,之后随着磷含量的增加,体系的 LOI 值增幅减小;当磷质量分数为 2.5% 时,EP/DOPO 体系的垂直燃烧等级达到 UL 94 V-0 级,其 LOI 值为 32%。对于 EP/DOPO-EP 体系,随着磷含量的增加,体系

的 LOI 值一直增大,当磷质量分数为 2.5% 时,体系的 LOI 最高,可达 38%;而当磷质量分数为 1.5% 时该体系即可达到 UL 94 V-0 级,对应的 LOI 值为 33%,已经属于难燃性的材料。

表 2 EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的阻燃性能

试样	磷质量分数/%	LOI/%	UL 94 垂直燃烧等级
EP/DOPO	0	21	
	0.5	27	
	1.0	29	
	1.5	31	V-2
	2.0	32	V-1
	2.5	32	V-0
EP/DOPO-EP	0	21	
	0.5	27	
	1.0	30	V-1
	1.5	33	V-0
	2.0	35	V-0
	2.5	38	V-0

可见,要达到同样的阻燃等级,EP/DOPO 体系相比 EP/DOPO-EP 体系需要更高的磷含量。实验还发现,EP/DOPO-EP 体系在燃烧时发烟量极少,并且能不断产生黑色的炭化物覆盖在材料表面,火苗较小,具有很好的燃烧阻隔能力。当磷质量分数达到 2.0% 时,燃烧实验中多次出现因生成炭化物覆盖而使火焰熄灭,充分证明了 EP/DOPO-EP 体系具有极佳的阻燃效果。

对达到 UL 94 V-0 级的 EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系进行 TG 分析,数据见表 3。由表 3 可以看出,未进行阻燃改性的 EP,其质量损失 5% 时的温度 $T_{d,5}$ 为 337.4℃,质量损失为 10% 时的温度 $T_{d,10}$ 为 358.5℃,分解速率最快时的温度 T_{max} 为 403.6℃。对于 EP/DOPO 体系 (磷质量分数为 2.5%),其 $T_{d,5}$, $T_{d,10}$ 以及 T_{max} 均相应地比纯 EP 低约 20℃,说明 DOPO 的加入使 EP 的热稳定性降低。这是由于在 EP 中引入了与其不相容的 DOPO,阻碍其固化反应,使 EP 的交联密度降低,在受热时交联点断裂,导致 EP 在较低温度下发生分解。另外,EP/DOPO 体系在 700℃ 的残炭率较纯 EP 略有上升,由 10.46% 上升到 12.27%,提高幅度达 17.3%,这也在一定程度上说明了 DOPO 阻燃改性的效果。EP/DOPO-EP 体系 (磷质量分数为 1.5%) 的 $T_{d,5}$, $T_{d,10}$ 和 T_{max} 分别为 329.8, 346.7, 388.6℃,较纯 EP 也有所下降,这可能是由于 DOPO 与 EP 预聚反应时消耗了部分的环氧基团,使得 DOPO-EP 固化时的交联密度有所下降,故热分解温度下降。但 EP/DOPO-EP 体系在 700℃ 的残炭率为 20.07%,比纯 EP 提高了 91.9%。由此可知,将 DOPO 预聚到 EP

中对稳定 EP 固化物骨架碳的结构以及交联成炭的能力有一定的增强作用,使得 EP/DOPO-EP 体系比 EP/DOPO 体系的成炭能力强很多,阻燃性能亦好很多。

表 3 EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的热性能

试样	磷质量分数 / %	热分解温度 / °C			700°C 残炭率 / %
		$T_{d,5}$	$T_{d,10}$	T_{max}	
EP	0	337.4	358.5	403.6	10.46
EP/DOPO	2.5	314.3	334.3	379.4	12.27
EP/DOPO-EP	1.5	329.8	346.7	388.6	20.07

2.3 力学性能分析

图 1~图 3 为 EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的拉伸性能、缺口冲击强度和弯曲性能。

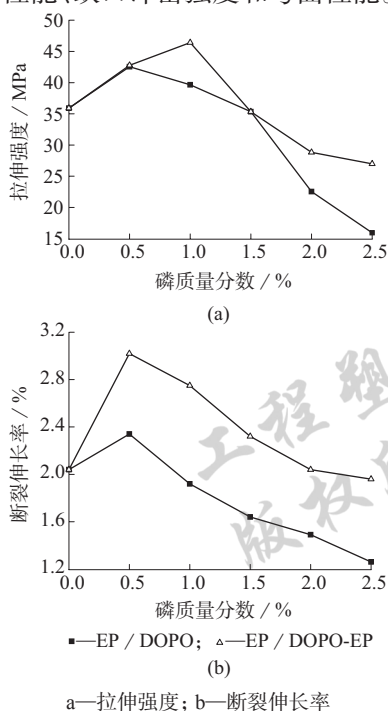


图 1 EP 阻燃体系的拉伸性能随磷含量的变化曲线

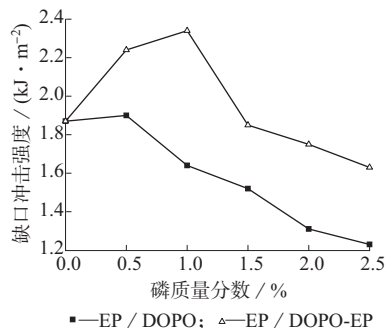


图 2 EP 阻燃体系的缺口冲击强度随磷含量的变化曲线

由图 1 可以看出,随着 DOPO 或 DOPO-EP 含量的增加,EP 阻燃体系的拉伸强度及断裂伸长率均先增加至一极大值,随后逐渐减小。相比而言,EP/DOPO-EP 体系的拉伸性能总体上高于 EP/DOPO-EP 体系。当磷质量分数为 2.5% 时,EP/

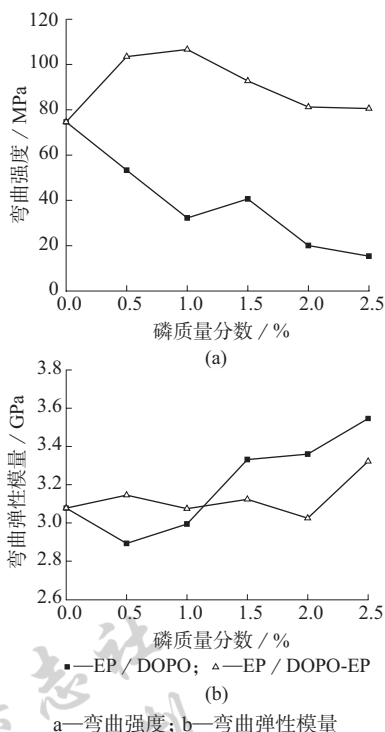


图 3 EP 阻燃体系的弯曲性能随磷含量的变化曲线

DOPO 体系的拉伸强度只有 15.9 MPa,仅为纯 EP 的 44%,断裂伸长率也下降到 1.3%;当磷质量分数为 1.5% 时,EP/DOPO-EP 体系的拉伸强度为 35.34 MPa,与纯 EP 相比仅下降了 1.56%,断裂伸长率为 2.32%,与纯 EP 相比提高了 13.73%。

由图 2 可以看出,相比纯 EP,当 DOPO 含量很少(磷质量分数为 0.5%)时,EP/DOPO 体系的缺口冲击强度略有增加;而后随着 DOPO 含量的进一步增加,EP/DOPO 体系的缺口冲击强度迅速降低,当磷质量分数为 2.5 % 时,体系的缺口冲击强度仅为 1.13 kJ/m^2 ,较纯 EP 降低了近 50%,材料变得非常脆,难以满足应用需要。而当 DOPO-EP 的含量增加时,EP/DOPO-EP 体系的缺口冲击强度先增加至一极大值,随后下降,但始终高于 EP/DOPO 体系。当磷质量分数为 1.5% 时,EP/DOPO-EP 体系体系的缺口冲击强度为 1.85 kJ/m^2 ,相对纯 EP 仅降低了 1.07%。

由图 3 可以看出,随 DOPO 含量的增加,EP/DOPO 体系的弯曲强度总体上迅速降低,当磷质量分数为 1.0% 时,弯曲强度降幅超过 50%。当磷质量分数超过 1.0% 后,EP/DOPO 体系的弯曲弹性模量随磷含量的增加急剧上升,表明此时该体系的固化物刚性很大。对于 EP/DOPO-EP 体系,其弯曲强度随 DOPO-EP 含量的增加而增大至一极大值,随后下降,但始终高于纯 EP 的弯曲强度,当磷质量

分数为 1.5% 时,该体系的弯曲强度为 92.69 MPa,较纯 EP 提高了 24.27%。当 DOPO-EP 含量较低时(磷质量分数低于 2.0%),该体系的弯曲弹性模量变化不大;而当磷质量分数超过 2.0% 后,该体系的弯曲弹性模量急剧增大,材料变得硬而脆。

综上所述,对于 EP/DOPO 体系,当磷质量分数为 2.5% 时,虽然其垂直燃烧等级达到 UL 94 V-0 级,但其强度和韧性均大幅下降。这主要是因为随着 DOPO 含量的增加,DOPO 与 EP 基体分离为两相,两者存在明显的界面;DOPO 的存在也会在一定程度上破坏 EP 基体的交联网络,当受到外力时被破坏的交联网络和分离的两相使得材料很容易断裂,故力学性能大幅降低。另外,DOPO 中含有联苯环和非结构的刚性环,当其含量较多时,这些刚性环势必会影响 EP 固化物的物理力学性能。

而对于 EP/DOPO-EP 体系,因 DOPO-EP 是通过反应的方法在 DOPO 上引入环氧基团,从而在固化剂作用下自身能够形成一定的交联网络,与 EP 基体的相容性较好,故其在提高 EP 基体中磷含量的同时,不会发生迁移、渗出等现象,对 EP 固化物物理力学性能的影响相对 DOPO 来说较小,甚至可以提高 EP 固化物的某些力学性能。但当 DOPO-EP 含量较高时,刚性环含量也会相应增多,而其中的 DOPO 也可能会影响 EP 基体的交联密度,从而导致固化物的力学性能降低。综合来看,当磷质量分数为 1.5% 时,该体系的各项力学性能或高于纯 EP,或与纯 EP 相差不大,结合阻燃性能,可以确定 EP/DOPO-EP 体系中磷的最佳质量分数为 1.5%。

3 结论

(1) 随着磷含量的增加,EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的 T_g 均下降,但 EP/DOPO-EP 体系的 T_g 降幅较小。

(2) DOPO 与 DOPO-EP 均能有效地提高 EP 的阻燃性能,但添加型阻燃剂 DOPO 的阻燃效果不及反应型阻燃剂 DOPO-EP。当磷质量分数分别为 2.5% 和 1.5% 时,EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的垂直燃烧等级都达到 UL 94 V-0 级,此时两体系的 LOI 分别为 32% 和 33%。

(3) 当磷质量分数分别为 2.5% 和 1.5% 时,与纯 EP 相比,EP/DOPO 与 EP/DOPO-EP 体系的热分解温度下降,但 700℃ 下的残炭率提高。其中,EP/DOPO 体系在 700℃ 下的残炭率为 12.27%,较纯 EP 提高了 17.3%;EP/DOPO-EP 体系在 700℃ 下的残炭率为 20.07%,比纯 EP 提高了 91.9%。

(4) EP/DOPO-EP 体系的综合力学性能高于 EP/DOPO 体系。当磷质量分数为 1.5% 时,EP/DOPO-EP 体系的断裂伸长率和弯曲强度为 2.32% 和 92.69 MPa,较纯 EP 分别提高 13.73% 和 24.27%,而拉伸强度和缺口冲击强度为 35.34 MPa 和 1.85 kJ/m²,较纯 EP 仅下降了 1.56% 和 1.07%,综合性能最佳。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京:机械工业出版社, 2002.
Sun Manling. Applied theory and technology of epoxy resin[M]. Beijing:Machine Industry Press, 2002.
- [2] 俞翔霄,俞赞琪,陆惠英. 环氧树脂电绝缘材料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2007.
Yu Xiangxiao, Yu Zhanqi, Lu Huiying. Electrical insulating materials of epoxy resin[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.
- [3] 陈平,刘胜平. 环氧树脂 [M]. 北京:化学工业出版社, 1999.
Chen Ping, Liu Shengping. Epoxy resin[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1999.
- [4] 欧育湘,韩廷解. 发展阻燃材料防火于未然 [J]. 新材料产业, 2006(10):32-36.
Ou Yuxiang, Han Tingjie. Develop flameresistant material to prevent fire before it happens[J]. Advanced Material Industry, 2006(10):32-36.
- [5] Artner J, Ciesielski M, Ahlmann M, et al. A novel and effective synthetic approach to 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) derivatives[J]. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem, 2007, 182 (9):2 131-2 148.
- [6] 王俊胜,刘云,王德义,等. 一种新型阻燃剂的合成与性能 [J]. 阻燃材料与技术, 2007(5):14-15.
Wang Junsheng, Liu Yun, Wang Deyi, et al. Synthesis and property of one novel fire retardant[J]. Flame Retardant Material and Technology, 2007(5):14-15.
- [7] Perez R M, Sandler J K W, Altstadt V, et al. Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDs[J]. J Mater Sci, 2006, 41(2):341-353.
- [8] Schafer A, Seibold S, Lohstroh W, et al. Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105:685-696.
- [9] 党婧,王汝敏,韩小勇,等. 新型磷/氮协同阻燃环氧树脂的合成与性能 [J]. 粘接, 2010(2):34-37.
Dang Jing, Wang Rumin, Han Xiaoyong, et al. Synthesis and characterization of a novel nitrogen / phosphorus synergetically flame retardant epoxy resin[J]. Adhesion, 2010(2):34-37.
- [10] Wang Xin, Hu Yuan, Song Lei, et al. Synthesis and characterization of a DOPO-substituted organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(1):72-82.