

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.001

分子间磷杂菲与磷腈双基协同阻燃环氧树脂研究^{*}

钱立军,孙楠,许国志

(北京工商大学材料科学与工程系,北京 100048)

摘要:将六苯氧基环三磷腈(HPCP)和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)复合应用于阻燃环氧树脂(EP),通过极限氧指数和垂直燃烧性能测试、热失重分析、锥形量热分析等研究了其协同阻燃EP的性能,探讨了协同阻燃机理。结果表明,当DOPO在HPCP/DOPO复合阻燃剂中所占比例达到80%时,样品的阻燃级别达到UL94 V-0级,总热释放量降低,优于两种阻燃剂单独使用条件下对EP的阻燃效果,表明磷腈和磷杂菲两种阻燃剂之间存在着协同阻燃效应。

关键词:磷腈;磷杂菲;环氧树脂;协同阻燃

中图分类号: TQ323.5, O633.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0004-04

Flame Retardant Synergistic Effect of Intermolecular Phosphaphenanthrene and Phosphazene Groups on Epoxy Resin

Qian Lijun, Sun Nan, Xu Guozhi

(Department of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The non-halogen flame retardants hexa-phenoxycyclophosphazene(HPCP) and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO) commonly incorporated into epoxy resins. The properties of flame retardant epoxy resins were studied by the limited oxygen index, UL94 vertical burning, thermo gravimetric analysis and cone calorimeter. The flame retardant synergistic mechanism was also discussed. The results show that when the loadings of DOPO in the DOPO/HPCP mixture is 80%, the flame retardant rating of epoxy resin thermoset can reach UL94 V-0 and the total heat release is reduced. The flame retardant properties are better than that of the samples with HPCP and DOPO separately. It means that the flame retardant synergistic effect between HPCP and DOPO is existent.

Keywords: phosphazene; DOPO; epoxy resin; synergistic effect

近年来,环氧树脂(EP)以其优异的物理化学性能被广泛应用于民用和军用领域,例如汽车产业、电子产业以及尖端的航天产业等^[1-2]。但是未经阻燃改性的EP易被引燃,尤其是在电子和建筑等领域应用时这一缺点更为突出,故需要对EP进行阻燃改性以使其适合在这些领域的应用。传统的EP阻燃改性多使用溴系阻燃剂,而随着阻燃无卤化进程的发展,当前的研究主要采用无卤阻燃剂对EP进行阻燃改性。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物在无卤阻燃EP的应用中表现优异^[3-5];而六苯氧基环三磷腈(HPCP)被应用于EP的阻燃改性^[6-7]也表现出良好的阻燃效果。DOPO和HPCP的分子结构见图1。

前期研究发现,将磷杂菲与磷腈两个基团共同用于构建一个分子HAP-DOPO时,该化合物表现出优异的双基协同阻燃效果。笔者现将磷杂菲与磷

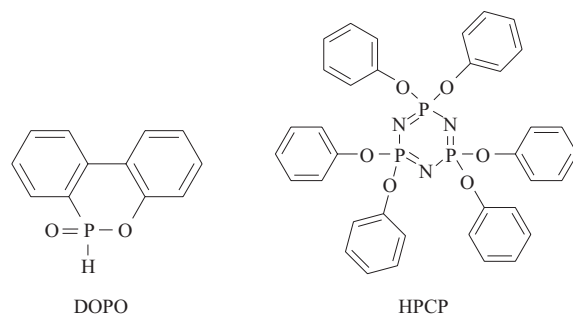


图1 DOPO和HPCP的分子结构

腈基团分置于两个分子中,即将DOPO与HPCP复合应用于阻燃EP,来研究处于不同分子中的磷杂菲

^{*} 国家自然科学基金项目(51103002)、国家863计划项目(2010AA065103)

联系人:许国志,教授,硕士生导师,主要从事环境友好高分子材料研究

收稿日期:2013-04-11

和磷腈两种基团的协同阻燃规律和机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HPCP: 工业级, 99%, 淄博蓝印化工有限公司;

DOPO: 工业级, 优缔贸易(上海)有限公司;

EP: WSR618(E51), 南通星辰合成材料有限公司;

二氨基二苯基砒(DDS): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

极限氧指数(LOI)测试仪: 英国 FTT 公司;

水平垂直燃烧试验箱: 英国 FTT 公司;

锥形量热仪: FTT0082 型, 英国 FTT 公司;

热失重分析仪: Q5000 IR, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将 EP 与 DOPO 按表 1 比例加入三口烧瓶中, 在 140℃ 下反应 4 h, 之后将 HPCP 添加到反应体系中, 搅拌混合; 加入 DDS 固化剂搅拌均匀, 负压下迅速除气后将混合物浇入模具中; 在 150℃ 下预固化 3 h, 再在 180℃ 下固化 5 h, 制得试样。阻燃试样中总磷含量均为 1.2%。

表 1 试样配方

样品编号	用量 / g				DOPO 在复配阻燃体系中的质量比 / %
	EP	DOPO	HPCP	DDS	
S1	70.00	0.00	9.06	22.12	0
S2	70.00	1.79	7.18	22.12	20
S3	70.00	3.55	5.33	22.12	40
S4	70.00	5.28	3.52	22.12	60
S5	70.00	6.97	1.74	22.12	80
S6	70.00	8.64	0.00	22.12	100
S0	70.00	0.00	0.00	22.12	0

1.4 性能测试与表征

LOI 按 ASTM D2863-1997 测试;

燃烧性能按 UL94 测试;

锥形量热测试参考 ISO5660 标准;

热失重分析采用氮气氛, 升温速率 20℃ / min, 从 50℃ 升至 700℃。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 EP 的 LOI 和垂直燃烧性能

图 2 示出阻燃 EP 试样的 LOI 和垂直燃烧级别拟合曲线。从图 2 可看出, 与纯 EP 的 LOI 值 (22.5%) 相比, 无论是添加 DOPO 还是添加 HPCP 后阻燃 EP 的 LOI 值均明显提高; 对于 DOPO / HPCP 复合阻燃 EP, 随着 DOPO 含量的增加, 阻燃 EP 的 LOI 值先降低然后线性增加至 DOPO 单独阻

燃时的 31.7%。这一结果表明, HPCP 与 DOPO 在复合使用条件下, 对被阻燃 EP 基材的 LOI 值无明显影响。

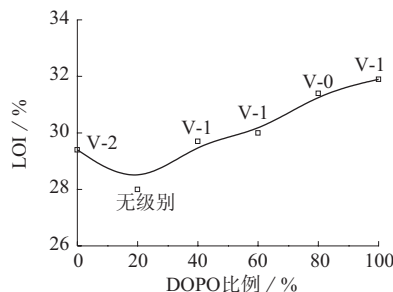


图 2 阻燃 EP 的 LOI 和垂直燃烧级别拟合曲线

但根据图 2 中的 UL94 测试结果, 当 HPCP 单独应用于 EP 中时, 样品 S1 的阻燃级别为 UL94 V-2 级, 而当 HPCP 与 DOPO 复合应用时, 样品的阻燃级别随着 DOPO 含量的增加从无级别提高到 UL94 V-0 级 (DOPO 含量为 80%); 随着 DOPO 含量的进一步增加, 当体系中不添加 HPCP 时, 样品 S6 的阻燃级别回到了 UL94 V-1 级。由此可见, 磷杂菲与磷腈两种阻燃剂在复合应用时虽然未能提高 EP 的 LOI, 但却提高了材料的阻燃级别。这之前研究磷杂菲与磷腈双基化合物 HAP-DOPO 的阻燃 EP 的结果是一致的^[7-8]。可见, DOPO 与 HPCP 之间存在着一定的协同阻燃效果。

2.2 阻燃剂对 EP 热分解性能的影响

图 3 为阻燃 EP 的热失重曲线。从图 3 可以看出, 阻燃 EP 与纯 EP 相比, 初始分解温度有所降低, 初始分解温度降低意味着所添加的两种阻燃剂首先开始发生分解并发挥阻燃作用, 即分解释放阻燃气体淬灭自由基终止燃烧的链式反应或使阻燃基材发生炭化隔绝热量向基材的辐射。从成炭的比例来看, 全部由 HPCP 阻燃的样品 S1 拥有最高的残炭率, 意味着 HPCP 阻燃剂更大程度地发挥了凝聚相阻燃作用; 而全部由 DOPO 阻燃的样品 S6, 则在阻燃样品中残炭率最低, 意味着其更大程度地发挥了气相阻燃作用; 二者复合应用的阻燃体系, 其残炭率位于二者单独使用之间, 这表明二者分别发挥各自的阻燃作用, 并未由于同时应用而改变了两种阻燃剂的成炭效果, 即未改变各自的降解阻燃模式。但由于二者在共同作用过程中, 其气相和凝聚相作用的比例得到了调整和优化, 这有利于阻燃剂的气相和凝聚相组分都最大限度地发挥阻燃作用。因此, 可以初步确认, HPCP / DOPO 复合体系协效阻燃行为

是通过优化气相和凝聚相两相作用比例来获得的。

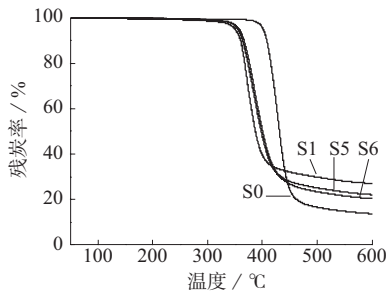


图3 阻燃EP的热失重曲线

2.3 阻燃EP的锥形量热测试分析

通过锥形量热仪测试了不同样品的总热释放量(THR)、热释放速率(HRR)、CO和CO₂产生速率等燃烧数据,结果见图4、图5和表2。

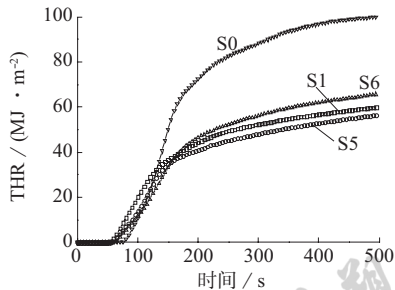


图4 不同样品的THR曲线

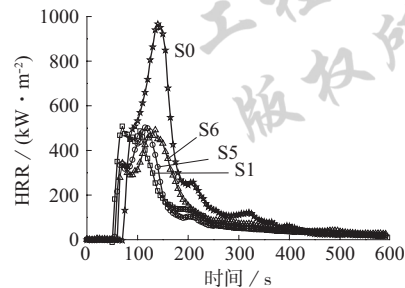


图5 不同样品的HRR曲线

表2 不同样品的锥形量热仪测试结果

样品 编号	点燃时 间/s	热释放速 率峰值/ (kW · m ⁻²)	平均热释 放速率/ (kW · m ⁻²)	CO 平均 释放量/ (kg · kg ⁻¹)	CO ₂ 平均 释放量/ (kg · kg ⁻¹)
S1	51	508	113	0.20	1.75
S2	50	470	126	0.19	1.78
S3	49	513	120	0.21	1.65
S4	57	451	128	0.19	1.68
S5	59	502	118	0.18	1.46
S6	61	491	128	0.11	0.92
S0	70	966	194	0.09	2.09

从图4可以看出,与纯EP相比,分别添加HPCP和DOPO阻燃剂的EP其THR均有大幅度降低,而采用二者复合应用的样品S5获得了比单纯添加HPCP和DOPO更低的THR。两种阻燃剂通过协同效应抑制样品燃烧强度的效果进一步得到

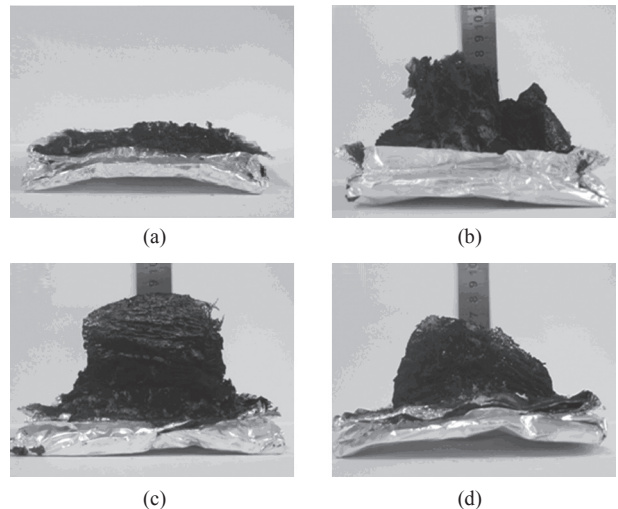
了证实。

从图5可以看出,HPCP,DOPO和二者复合阻燃均能明显降低EP的热释放速率峰值,但三者对材料热释放速率峰值的减小程度相近。值得注意的是,复合阻燃体系的热释放速率峰值出现的时间介于HPCP和DOPO单独阻燃体系之间,表明复合阻燃剂之间阻燃作用基本不会相互影响,而更多的是一种加和的状态,这与前面热失重所得出的结论相一致。

从表2可以看出,与纯EP相比,阻燃EP的点燃时间都明显减少了。这主要是由于阻燃剂的提前降解,释放出了各种自由基,这些自由基诱发了EP基体的降解,更早地释放了可燃性成分,因而点燃时间提前了。其中添加HPCP阻燃剂成分较多的样品的点燃时间提前更早,说明HPCP发生热分解要早于DOPO的分解,因此能够更早地催化成炭来发挥阻燃效果;而DOPO的分解温度更接近于基体树脂,有利于其发挥气相阻燃的淬灭自由基作用。此外,只添加DOPO的样品比添加其它阻燃剂的样品的产烟量都要大,但是从表2中可以看到其CO和CO₂平均释放量却较小,因此推断DOPO阻燃剂产生的烟中含有大量的固体颗粒,这就影响了DOPO阻燃样品的成炭量。

2.4 阻燃EP的成炭行为

图6为不同样品的残炭照片。从图6可以看出,添加阻燃剂HPCP,DOPO和复合阻燃剂的样品能够获得更多的残炭,且这些残炭均具有一定的膨胀性。HPCP阻燃EP的残炭结构不规整,易塌落;而



a—S0 ; b—S1 ; c—S5 ; d—S6

图6 不同样品的残炭照片

单纯 DOPO 阻燃的 EP 能够促进残炭,但残炭难以形成有效支撑;HPCP/DOPO 复合阻燃 EP(S5) 的残炭,其残炭膨胀效果最为明显,且其残炭膨胀后形态规整成立方形态。这主要是由于 HPCP 缺乏促进基体形成黏稠炭层的机制,因而炭层刚性大导致难以膨胀充分;而 DOPO 在分解的过程中,形成磷酸促进基体脱水形成黏稠炭层,恰恰弥补了 HPCP 在这一方面的不足。将二者结合到一起, HPCP/DOPO 共同作用,促进基体更好地形成了规整膨胀的残炭结构,有效阻隔了热量向基材的辐射,降低了基体降解的速率和数量,进而降低了总热释放并提高了被阻燃样品的阻燃级别。

3 结论

将 HPCP 与 DOPO 复合应用于阻燃 EP,当阻燃剂中 DOPO 含量为 80%,体系中总磷含量为 1.2% 时,能够使 EP 的阻燃级别达到 UL94 V-0 级,获得了更低的总热释放量,优于使用单一阻燃剂时的阻燃效果,而其 LOI 和热释放速率峰值等指标与应用单一阻燃剂时效果相近。HPCP/DOPO 复合阻燃剂阻燃效率提高的原因在于二者通过优化气相和凝聚相作用比例,使阻燃体系形成了更为稳定和膨胀倍率更高的炭层,减弱了燃烧过程中产生的热量向基材的反馈,促进燃烧的基材更早熄灭。

参考文献

- [1] 钱立军,叶龙健,韩鑫磊.磷杂菲 DOPO 及其化合物的制备与性能[M].北京:化学工业出版社,2010:45,54-59.

Qian Lijun, Ye Longjian, Han Xinlei. Properties and preparation of phosphaphenanthrene DOPO and its derivatives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:45, 54-59.

- [2] Rimdusit S, Ishida H. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy and phenolic resins [J]. Polymer, 2000(41):7941-7949.
- [3] Liu Y L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus containing novolac [J]. Polymer, 2001, 42(8):3 445-3 454.
- [4] Schartel B, Braun U, Balabanovich A I, et al. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3):704-715.
- [5] Schfer 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 Application Polymer Science, 2007, 105(2):685-696.
- [6] Harry H R, Talor J P. Phosphorylation of phosphazenes and its effects on thermal properties and fire retardant behavior[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5):1 177-1 189.
- [7] Qian L J, Ye L J, Qiu Y, et al. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin [J]. Polymer, 2011(52):5 486-5 493.
- [8] 钱立军,叶龙健,许国志,等.具有磷杂菲和磷腈双效官能团的新型阻燃助剂的合成及表征[J].化工新型材料,2010,38(8):48-50.
- Qian Lijun, Ye Longjian, Xu Guozhi, et al. Preparation and characterization of hexa-(DOPO-hydroxymethyl phenoxy)-cyclotriphosphazene[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8):48-50.

美国戴维斯-标准公司欲扩大亚太区产能

在 2013 国际橡塑展上,美国挤出和加工技术系统生产商戴维斯-标准公司宣布欲扩大亚太区产能。

公司总裁兼 CEO Bob Preston 介绍,戴维斯-标准公司于 2012 年在苏州建有一座占地约 4 300 m² 的生产厂,并有意继续增加该厂的生产能力,准备生产 Super Blue 和 Euro Blue 挤出机,供应给中国和亚太地区,此外还将生产 dsX 柔性包装设备。戴维斯-标准公司目前有 30% 的业务来自亚太区。

目前,戴维斯-标准公司已经开始规划更远的未来,全球销售与市场执行副总裁 Bob Florence 明确了公司在这一地区的目标:“我们考虑在明年把亚太区和中国的业务规模扩大一倍,这是一个雄心勃勃的目标,我认为我们能够实现,我们认为这里有很大的潜力。”

据亚太区总裁 Fred Pereira 透露,公司正在考虑多项可行的选择,包括扩建苏州工厂,或在中国另外择址建厂,可能会优先考虑在地理位置上临近原材料来源地的地方建厂。

(慧聪网)

路博润阻燃 PUR-T 新产品用于医疗领域

路博润公司近日推出了一款阻燃 PUR-T 产品,可用于医疗领域。这款由路博润生命科学聚合物部门研发的 PUR-T 产品是同类产品第一款具有高阻燃性能的产品,且卤素含量低、柔软。

在医疗的应用领域中,材料的极限氧指数 (LOI) 是一个非常重要的考量因素。新 PUR-T 产品的 LOI 值为 30%,具有非常出色的阻燃效果。同时这款产品还具有低毒低烟的特点,应用范围广泛。

柔软、像橡胶一样灵活的特点使得这款 PUR-T 产品和其它的阻燃材料区别开来。这款材料可以用于传统的挤出或是注射成型过程。

路博润生命科学聚合物国际业务经理 Ralf Hüther 表示:“这款新产品的推出是一项值得兴奋的进步,它可以应用于医疗的很多领域,而且也体现出路博润将聚合物科学服务于客户需求的决心”。

路博润在近日于费城举行的医疗设计与制造会议上展出了这款新产品。

(PUWORLD)