

PEPA 阻燃环氧树脂的性能研究

姜兴三 邱桂花 于名讯

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 将反应型含磷阻燃剂 1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-4-磷杂双环[2.2.2]辛烷(PEPA)与环氧树脂(EP)反应制得含磷 EP,经固化剂间苯二胺固化后得到阻燃 EP。表征了阻燃 EP 的热稳定性、成炭性和阻燃性能等。结果显示,PEPA 的羟基与 EP 的环氧基团发生反应,使 EP 环氧当量提高。随着 PEPA 含量增加,阻燃 EP 的氧指数逐渐增大,起始分解温度降低,最终质量保持率增大。PEPA 的加入对阻燃 EP 的玻璃化转变温度影响不大。燃烧后形成的炭层表面结构致密,内部多孔。

关键词 环氧树脂 1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-4-磷杂双环[2.2.2]辛烷 阻燃

环氧树脂(EP)是一类具有良好粘接性、电绝缘性、化学稳定性的热固性高分子材料,作为胶粘剂、涂料和复合材料等的树脂基体,被广泛应用于建筑、机械、电子电气、航空航天等领域。但 EP 具有可燃性,需进行阻燃处理。通常是将卤素引入 EP 中,但其毒性大,对环境污染较大,因此,无卤阻燃 EP 成为一个重要的发展方向。磷系阻燃剂以其高效、无污染等优点,引起研究者的极大兴趣。

将磷引入 EP 进行阻燃的方法有两种^[1]:一种是通过物理方法引入到 EP 中,即添加型阻燃剂。这种方法的优点是经济、方便,但存在着阻燃剂和 EP 的相容性差,使 EP 的力学性能降低等缺点;另一种是通过化学键将磷引入 EP 中,即反应型阻燃剂,这种方法的主要优点是在达到持久阻燃效果的同时,可以保持树脂原有的热学性能和力学性能等。反应型含磷阻燃剂又分为反应型的含磷固化剂和反应型的含磷 EP 两类。含磷 EP 由 EP 与含磷物质反应制得。笔者将含有活性羟基的含磷阻燃剂 1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-4-磷杂双环[2.2.2]辛烷(PEPA)与 EP 进行反应,用间苯二胺固化制得阻燃 EP,对其氧指数、热性能及成炭性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEPA:按文献[2]所述方法自制;

EP: E-51,蓝星新材料无锡树脂厂;

间苯二胺:分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

同步热分析仪: STA449C 型,德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204 型,德国 Netzsch 公司;

氧指数测定仪: HC-1 型,天津市合成材料工业研究所;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna750 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA 200 型,美国 PEI 公司。

1.3 试样制备

将 20 份 EP 和 0、1.1、2.2、3.5 份 PEPA 分别加入圆底烧瓶中,在油浴中边搅拌边加热至约 130℃,待白色 PEPA 粉末溶解后,继续搅拌 1~2 h,得到含磷 EP。4 种配比的试样编号分别为 EP00、EP01、EP02、EP03。

将含磷 EP 放入 70~80℃恒温水浴中,加入固化剂间苯二胺,搅拌均匀后倒入自制的模具中,在 80℃预固化 2 h,再升温至 160℃固化 2 h,得到阻燃 EP,按标准要求制成试样。

1.4 性能测试

环氧当量按 GB/T 4612-1984 测试;

氧指数按 GB/T 8924-2005 测试,试样尺寸为 15 mm × 10 mm × 4 mm;

热重(TG)分析:用同步热分析仪测试,N₂气氛,升温速率 10℃/min;

玻璃化转变温度(T_g):用 DSC 仪测试,N₂气氛,升温速率 10℃/min;

FTIR 分析:采用 KBr 压片;

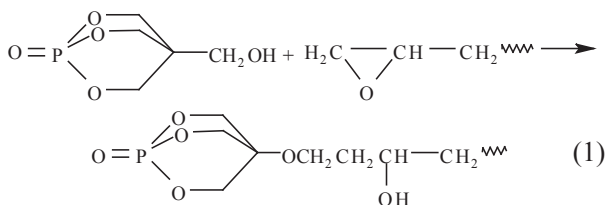
成炭形貌观察:按 JY/T 010-1996,利用 SEM 对燃烧后炭层的内外形貌进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 含磷 EP 的环氧当量

PEPA 分子中含有活性羟基,易与 EP 中的环氧

基团发生反应生成仲羟基,从而使 EP 中的环氧基团数目发生变化,环氧当量发生变化。羟基与环氧基团的反应如式(1)所示。此外,PEPA 与环氧基团反应导致 EP 的相对分子质量增大,从而导致其粘度增大。

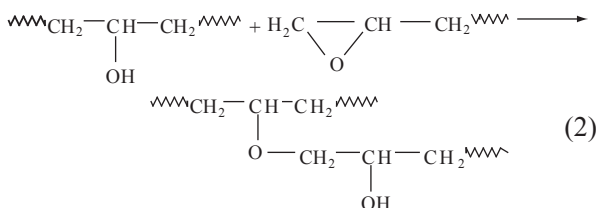


对不同 PEPA 含量 EP 的环氧当量进行测定,结果列于表 1。

表 1 不同 PEPA 含量 EP 的环氧当量测定结果

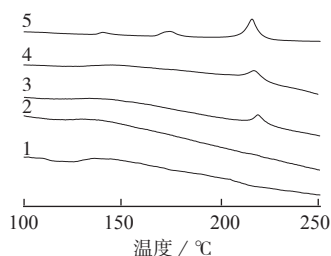
编号	PEPA 质量分数 / %	环氧当量实测值 / $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$	环氧当量理论值 / $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$
EP00	0	191.0	191.0
EP01	5.21	202.8	202.2
EP02	9.91	218.2	216.5
EP03	14.89	230.1	235.0

以不含阻燃剂 PEPA 的 EP(EP00)的环氧当量为基准,假设加入的 PEPA 的羟基全部与 EP 环氧基团反应,且该反应生成的羟基不再进一步发生反应,得出不同 PEPA 含量 EP 环氧当量的理论值。由表 1 可以看出,PEPA 质量分数小于 10% 时,环氧当量的实测值高于其理论计算值,表明 PEPA 中的羟基已全部与环氧基团反应,且该反应生成的部分仲羟基又与环氧基团进一步发生反应(见式 2)^[3],从而导致环氧当量的实测值要高于其理论计算值。图 1 为不同 PEPA 含量阻燃 EP 的 DSC 曲线。从表 1、图 1 看出,当 PEPA 质量分数高于 10% 时,环氧当量的实测值低于理论计算值,而且阻燃 EP 的 DSC 曲线上出现了 PEPA 的 215℃ 熔融吸热峰^[4]。这表明 PEPA 的羟基与环氧基团未完全反应,体系中仍有未反应的 PEPA 存在。



2.2 阻燃 EP 的氧指数

测定含磷 EP 的环氧当量后,依据下式确定固化剂间苯二胺的用量:



PEPA 质量分数分别为: 1—0; 2—5.10%; 3—9.90%; 4—25.8%; 5—PEPA。

图 1 不同 PEPA 含量阻燃 EP 和 PEPA 的 DSC 曲线

$$\text{固化剂用量} = \frac{\text{固化剂相对分子质量}}{\text{分子中活性氢原子个数}} \times \frac{\text{环氧当量}}{100}$$

表 2 列出不同 PEPA 含量的阻燃 EP 的氧指数。

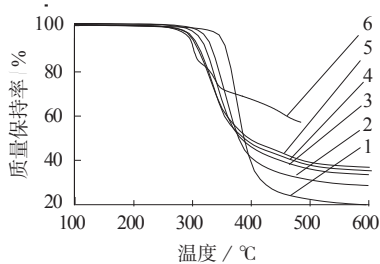
表 2 不同 PEPA 含量的阻燃 EP 的氧指数

编号	PEPA 质量分数 / %	磷质量分数 / %	氧指数 / %
FR00	0	0	23.5
FR01	0.44	0.08	27.6
FR02	0.87	0.15	28.3
FR03	1.30	0.22	29.3
FR04	2.20	0.38	29.6
FR05	5.10	0.88	29.1
FR06	9.90	1.71	31.0
FR07	15.40	2.65	31.3
FR08	19.40	3.34	32.0
FR09	25.80	4.44	34.5

由表 2 可以看出,随磷含量增加,阻燃 EP 的氧指数逐渐升高。PEPA 质量分数为 1.30% 时,阻燃 EP 的氧指数达到 29.3%; PEPA 质量分数为 9.90% 时,阻燃 EP 的氧指数达到 31.0%,说明 PEPA 有较高的阻燃效率。继续增加 PEPA 的用量,由于 PEPA 与 EP 不能完全反应,PEPA 过量部分仅作为添加型阻燃剂对材料起阻燃作用,因此材料的氧指数提高较缓慢。

2.3 阻燃 EP 的热性能

阻燃剂 PEPA 和阻燃 EP 的 TG 曲线及相应数据见图 2、表 3。由图 2、表 3 可以看出,随阻燃剂 PEPA 含量的增大,阻燃 EP 的起始分解温度降低,由 354.4℃ 逐渐降至 300℃ 以下,高温质量保持率提高,由 17.27% 提高到 35% 左右,分解速度明显减慢。这是因为含磷基团在燃烧过程中生成强脱水性的聚磷酸,使含氧有机物迅速脱水炭化,并且聚磷酸本身不易挥发,化学性质稳定,非常粘稠,覆盖于 EP 表面,抑制氧气向反应区扩散,抑制可燃气体的生成,降低热分解反应的放热量,同时促进成炭,这些都有利于提高 EP 的阻燃性能^[1]。



1—FR00; 2—FR05; 3—FR06; 4—FR08; 5—FR09; 6—PEPA

图2 阻燃EP和PEPA的TG曲线

表3 不同PEPA含量阻燃EP的TG曲线分析结果

编号	起始分解温度/℃	350℃质量保持率/%	400℃质量保持率/%	600℃质量保持率/%
FR00	354.4	93.94	35.01	17.27
FR05	323.3	76.85	41.55	26.92
FR06	312.4	67.74	46.19	31.74
FR08	299.7	59.83	46.87	34.16
FR09	296.8	63.16	49.11	35.85

2.4 阻燃EP的T_g

表4列出阻燃EP的T_g。由表4可以看出,阻燃EP的T_g范围比未阻燃EP的宽,T_g略有降低,但变化不大。由式(1)可以看出,PEPA与EP反应后,EP的分子链上引入了PEPA中刚性的环状结构,使得分子链内旋转位阻增加,即分子链的刚性增加,这会使EP的T_g增加。但是由于PEPA与EP的反应,体系中的环氧基团数目同时也在减少,固化后,体系内形成的三维网状交联结构的交联密度降低,从而使浇注体的T_g降低。由于二者的趋势相互抵消,使得阻燃EP的T_g变化不大。这表明PEPA在提高EP阻燃性能的同时,对其使用温度影响不大。

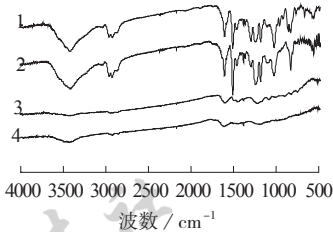
表4 阻燃EP的T_g

编号	起始温度/℃	终止温度/℃	T _g /℃
FR00	122.5	134.9	128.7
FR05	108.4	140.7	124.5
FR06	113.6	141.4	127.5
FR08	110.3	141.2	126.2

2.5 阻燃EP热分解前后的FTIR谱图

图3示出阻燃EP热分解前后的FTIR谱图。由图3可以看出,与热分解前相比,阻燃EP经350℃分解后,1300 cm⁻¹处P—O的吸收峰、1020 cm⁻¹处P—O—C和C—O的吸收峰以及882 cm⁻¹处P—O的吸收峰均减弱或消失,同时915、768、669 cm⁻¹处PEPA环状结构的一些特征吸收峰^[4]也减弱,表明PEPA的环状结构已经开始分解。PEPA分解后生成强脱水性、粘稠的聚磷酸,粘附于EP表面,促进炭层的形成,并能隔绝空气和热量的传递,

从而起到阻燃作用。经450℃分解后,3500 cm⁻¹附近的一NH—吸收峰、2800~2900 cm⁻¹处—CH₂—吸收峰、1500 cm⁻¹处的芳香族C=C吸收峰、1250 cm⁻¹处的C—O吸收峰、1050 cm⁻¹处芳香族醚键及PEPA的特征吸收峰均已经消失,表明阻燃EP已经完全分解。EP分解过程中生成的水、氨气等能隔绝氧气与EP的接触,并能使熔融体系膨胀发泡。经600℃分解后,FTIR谱图中只有3439、1629 cm⁻¹处微弱的羟基吸收峰,表明阻燃EP已经全部炭化。

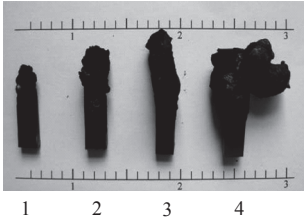


1—热分解前; 2—350℃分解后; 3—450℃分解后; 4—600℃分解后

图3 阻燃EP热分解前后的FTIR谱图

2.6 阻燃EP燃烧后的炭层形貌

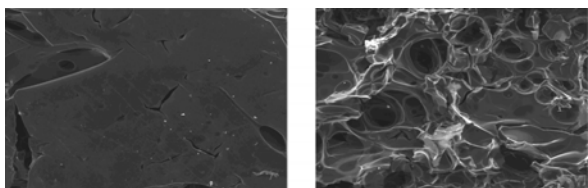
将阻燃EP制成30 mm×10 mm×4 mm的试样,在15 mm处画基线,用镊子夹取试样在酒精灯外焰处燃烧至基线处,观察到随PEPA含量增加,阻燃EP燃烧过程中的发烟量依次减小,其燃烧后的成炭形貌见图4。



1—FR00; 2—FR05; 3—FR06; 4—FR08

图4 阻燃EP燃烧后的成炭整体形貌

由图4可以看出,PEPA对EP有膨胀阻燃的效果,燃烧后形成膨胀多孔的炭层;随阻燃剂PEPA含量的增加,阻燃EP燃烧后形成的炭层膨胀体积依次增大,说明PEPA含量的增加有利于促进膨胀炭层的形成。对阻燃EP燃烧后的炭层内外形貌进行观察,结果如图5所示。由图5a可以看出,阻燃EP燃烧后炭层表面结构致密,有少量小孔,此种结构有利于隔绝空气和抑制热量传入材料内部,从而抑制材料的继续分解,达到凝聚相阻燃的效果;由图5b可以看出,燃烧后形成的炭层内部多孔,孔壁薄且致密,主要是由于燃烧生成的大量低分子,如水、氨气等,使体系膨胀发泡,致密的薄壁结构有利于低分子



(a) (b)

a—炭层表面形貌; b—炭层断面形貌

图 5 阻燃 EP 燃烧后炭层的 SEM 照片

的停留, 达到气相阻燃的效果。

3 结论

(1) PEPA 的活性羟基可以与 EP 的环氧基团发生反应生成含磷 EP, 经间苯二胺固化后可制得阻燃 EP。

(2) 随 PEPA 含量增加, 阻燃 EP 的氧指数逐渐

增大, 起始分解温度降低, 最终质量保持率增大, T_g 变化不大。

(3) PEPA 阻燃 EP 燃烧形成的膨胀炭层具有凝聚相阻燃的作用, 氨气和水等低分子起到气相阻燃的作用。

参考文献

- [1] 张靓靓, 许凯, 陈鸣才, 等. 阻燃型含磷 EP 体系的研究进展 [J]. 高分子通报, 2006 (6): 32-35.
- [2] Halpem Y, Niswander R H. Process for preparing pentaerythritol phosphate: US, 4454064 [P]. 1984-06-12.
- [3] 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] Balabanovich A I. Thermal decomposition study of intumescent additives: Pentaerythritol phosphate and its blend with melamine phosphate [J]. Thermochimica Acta, 2005, 435: 188-196.

PERFORMANCE OF FLAME RETARDED EP CONTAINING PEPA

Jiang Xingsan, Qiu Guihua, Yu Mingxun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Phosphorus-containing epoxy resin was obtained by the reaction between 1-oxo-4-hydroxymethyl-2, 6, 7-trioxo-1-phosphabicyclo [2.2.2] octane (PEPA) and epoxy resin (EP), it was cured by a curing agent metaphenylene diamine. Thermal degradation behaviors and the flammability of flame retarded EP were studied. The results showed that the reaction between PEPA and EP made epoxy equivalent of EP increased, as the increasing of PEPA, oxygen index of flame retarded EP increased gradually, thermal decomposition temperature decreased and the quantities of char residues increased. The addition of PEPA had a little effect on glass transition temperature of EP. Char layers of flame retarded EP after burned had a porous interior and compact exterior structure.

KEYWORDS epoxy resin, PEPA, flame retardant

吉润集团研制成功新型环保 PE 合成纸

一种新型环保 PE 合成纸近日在辽宁大连吉润企业集团研制成功并投入批量生产。该产品的问世, 不仅填补了我包装产品的一项空白, 还为替代木浆纸找到了理想的替代产品, 具有重大的环保意义。PE 合成纸又称聚烯烃合成纸, 是以聚丙烯、聚乙烯树脂为主要原料, 添加碳酸钙等多种助剂, 经过共挤成型的产品。该产品是目前国际上符合环保的新型包装印刷原材料。PE 合成纸既具有纸的印刷书写性能, 又具有塑料的强韧性、防水性、耐久性以及撕裂强度高

性能。PE 合成纸的生产不会出现因为造纸导致的对森林的破坏和对环境的污染。据了解, 合成纸在世界上只有德国等很少数的国家能够生产, 目前在一些工业发达国家替代纸的领域得到了推广应用。在设备的创新和工艺改进上, 大连吉润没有采用国际上合成纸压延成型的工艺, 而是大胆使用多层共挤吹膜设备和符合共挤技术的工艺配料, 经过多次试验取得了成功。在原材料上, 经过多次选择, 摸索出了合成纸的最佳配料, 使生产出的合成纸在强度、书写性、白度及印刷性等方面都优于木浆纸的性能。

(中聚网)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务, 《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象, 《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社 (250031) 电话: 0531-85878057 传真: 0531-85947355 E-mail: epa@epa1973.com